This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

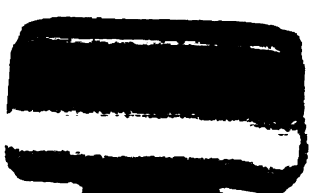
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



VORTRÄGE

ÜBER

MODERNE CHEMIE

FÜR INGENIEURE

GEHALTEN IM

ÖSTERREICHISCHEN INGENIEUR- UND

□ ARCHITEKTEN-VEREIN IN WIEN □

WIEN 1908
EIGENTUM DES VEREINES
KOMMISSIONSVERLAG WILHELM ERNST & SOHN, BERLIN

[illegible]
V6

GENERAL

ALLE RECHTE VORBEHALTEN

Druck von R. Spies & Co. in Wien.

VORWORT

Die jüngsten Jahrzehnte haben die, vordem nur schüchtern versuchte, mathematisch-physikalische Behandlung der stofflichen Erscheinungen in so siegreicher Weise zur Entfaltung gebracht, daß man zweifellos von einer durchgreifenden Umgestaltung der „Theorien der Chemie", von einer „modernen Chemie" sprechen darf, welche in der jüngsten Zeit erstanden ist, deren kennzeichnendste Beschaffenheit jene ist, daß sie derart in die Lehren der Physik eingreift und auf denselben fußt, daß eine scharfe Trennung der Wissenschaften Physik und Chemie heute nicht mehr möglich ist. Der reiche, neue Inhalt der modernen Chemie und besonders dessen rasches Anwachsen in der jüngsten Zeit brachten es natürlich mit sich, daß es den weiten Kreisen der älteren Chemiker und jenen, denen die Chemie eine wichtige Hilfswissenschaft ist, wie z. B. den Ingenieuren, nicht leicht möglich war, den Fortschritten der modernen Chemie zu folgen, trotz der reichen Fachliteratur.

Die Fachgruppe für Chemie des Österr. Ingenieur- und Architekten-Vereines hat es daher für nützlich gehalten, durch eine Reihe von Vorträgen in den Jahren 1904—1907, zu welchen auch nach Möglichkeit die hervorragendsten Fachmänner herangezogen wurden, was ein besonderes Interesse für sich bildete, in den Kreisen der Ingenieure aufklärend zu wirken. Durch den großen Erfolg dieser Vor-

177410

träge angeregt, wurden dieselben, soweit dies durchführbar war, in Druck gelegt, und wird hiemit die kleine Vortragssammlung der Öffentlichkeit übergeben. Sie behandelt die wichtigsten Gebiete der modernen Chemie in gemeinverständlicher Form und ist darum geeignet, der Belehrung der Freunde der Chemie zu dienen. Sie enthält aber auch einen eigenen Reiz durch viele Persönlichkeiten, welche für dieselbe Aufgabe zusammengewirkt haben, und dürfte darum auch in den Fachkreisen der Chemiker freundliche Aufnahme finden.

Wien, im Dezember 1907

Österr. Ingenieur- und Architekten-Verein

Der Vorsteher:

J. Klaudy

INHALT

Seite

Theorie und Praxis. Vortrag, gehalten am 26. November 1904 von Geheim. Hofrat Professor Dr. Wilhelm Ostwald . . 1

Elemente, Verbindungen, Mischung, Lösung. Vortrag, gehalten am 19. Dezember 1904 von Professor Dpl. Chem. Josef Klaudy 21

Das chemische Gleichgewicht. Vortrag, gehalten am 23. Jänner 1905 von Professor Hans Freiherr Jüptner v. Jonstorff . . 44

Chemische Kinetik. Vortrag, gehalten am 6. Februar 1905 von Professor Dr. C. Pomeranz 59

Die Phasenlehre. Vortrag, gehalten am 6. März 1905 von Professor Dr. R. Wegscheider 68

Über die Konstitution und die Synthese chemischer Verbindungen. Vortrag, gehalten am 15. Jänner 1906 von Hofrat Professor Dr. Zd. H. Skraup 91

Die Thermochemie. Vortrag, gehalten am 10. Februar 1906 von Professor Dr. Jac. Henr. van't Hoff 123

Die Photochemie. Vortrag, gehalten am 2. April 1906 von Hofrat Professor Dr. J. M. Eder 137

Das Zusammenwirken von Chemie und Ingenieurwesen in der Technik. Vortrag, gehalten am 1. Dezember 1906 von Professor Dr. Georg Lunge 145

Die Methoden und die Bedeutung der organisch-chemischen Technik. Vortrag, gehalten am 12. Jänner 1907 von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Otto N. Witt 177

Die Elektrochemie. Vortrag, gehalten am 12. März 1906 von Geh. Regierungsrat Professor Dr. Walter Nernst 197

Aufgaben und Ziele der heutigen organischen Chemie auf eigenem und biologischem Gebiete. Vortrag, gehalten am 11. Februar 1907 von Professor Dr. G. Ciamician 199

Die kinetische Theorie der Materie. Vortrag, gehalten in der Versammlung der Fachgruppe für Chemie am 25. Februar 1907 von Professor Dr. G. Jäger 220

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Theorie und Praxis.

Vortrag, gehalten am 26. November 1904 von Geheim. Hofrat Professor Dr. **Wilhelm Ostwald.**

Wenn ein Vortrag über das Verhältnis von Theorie und Praxis einigen Wert haben soll, so muß verlangt werden, daß der Vortragende von b e i d e n etwas versteht. Nun werden Sie vielleicht bereit sein, mir einige Kenntnis der Theorie zuzugeben, wobei jedem Praktiker unbenommen bleiben mag, sich unter Theorie etwas so Himmelblaues und Unbrauchbares vorzustellen, als er immer mag; bezüglich der Praxis habe ich mich aber erst auszuweisen. Deshalb möchte ich vorausschicken, daß ich seit einer Reihe von Jahren auch Gelegenheit gehabt habe, gewisse Seiten der praktischen Tätigkeit des Chemikers recht eingehend kennen zu lernen. Es handelte sich hiebei um die Frage, wie gewisse Reaktionen, die man im Laboratorium studiert und auszuführen gelernt hat, sich bei dem Versuche verhalten, sie für die Ausführung im großen Maßstabe geeignet zu machen. Hiebei habe ich die Erfahrung gemacht, daß es mit der sogenannten Haupterfindung in derartigen Fällen bei weitem nicht getan ist, daß vielmehr, bevor das Kind lebensfähig werden kann, noch eine ungezählte Menge Nebenerfindungen zu machen sind. Die Laboratoriumserfindung ist wie ein Samenkorn, ohne welches der Baum nicht erwachsen kann. Aber das Samenkorn allein macht keinen Baum; der braucht geeignetes Erdreich, Feuchtigkeit, Sonnenschein, Pflege, Veredlung u. s. w.; und selbst, wenn dies alles an ihn gewendet worden ist, kann noch immer ein Sturm oder Frost ihn vernichten und alle Hoffnungen zu Schanden machen.

Derartige Dinge sind es, deren Kenntnis der Praktiker der chemischen Technik beim theoretisch ausgebildeten jungen Chemiker, den er etwa in seinen Betrieben verwenden will, vermißt. Und da sie von vitaler Bedeutung für die Praxis selbst sind, so ist er geneigt, die ganze

theoretische Ausbildung als zwecklos und höchstens für einen Professor geeignet anzusehen.

Dies alles mag zugegeben werden; wir werden uns nur fragen: war es immer so, und muß es immer so bleiben? Um eine Antwort zu finden, müssen wir allerdings ein wenig weiter ausgreifen.

Die chemischen Gewerbe sind so alt wie die Kultur, denn sie bilden einen wesentlichen Bestandteil derselben. Backen und Brauen, die Herstellung und Behandlung der Metalle und Farben sind Arbeiten, ohne deren Kenntnis wir uns noch kein menschenmäßiges Dasein vergegenwärtigen können, und sie sind alle chemischer Natur. Ihre damalige Handhabung beurteilen wir heute als rein praktisch; wir werden nicht geneigt sein, jenen entfernten Vorfahren irgend welche theoretischen Kenntnisse zuzuschreiben. Ich glaube, daß wir jenen ehrwürdigen Herrschaften damit ein großes Unrecht tun würden. Sie waren Theoretiker in gleichem Sinne, wie es heute auch jeder ist, der sich mit Stolz einen Praktiker nennt, und die gescheitesten unter ihnen, welche jene Künste weiter zu entwickelten wußten, waren sogar Theoretiker höherer Ordnung.

Was haben denn jene Leute gewußt und getan? Sie haben beispielsweise gewußt, daß, wenn sie das Mehl mit Wasser zu Teig angerührt hatten und diesen dann gleich buken, sie ein zähes und kleisterartiges Brot erhielten, während, wenn sie den Teig, womöglich in einem recht oft benutzten Backtrog, einen Tag stehen ließen, das erbackene Brot viel lockerer und wohlschmeckender geriet. Wir können uns heute vorstellen, wie leicht diese Entdeckung durch den Zufall nahegebracht wurde, und wie oft sie an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Zeiten gemacht sein mag; wir brauchen eben nur anzunehmen, daß der gewöhnliche Gang der früheren Brotbereitung durch irgend ein Ereignis unterbrochen worden war, so daß der stehengebliebene Teig erst am anderen Tage gebacken werden konnte. Wie oft diese unwillkürliche Beobachtung gemacht sein mag, bevor der erste kühne Geist auf den Gedanken geriet, den Vorgang willkürlich zu wiederholen, läßt sich kaum ausdenken; genug, es geschah schließlich. Was er sich dabei gedacht hat, ist gleichfalls unbekannt, vielleicht daß über Nacht die Heinzelmännchen irgend etwas mit dem Teige vornehmen, was sie bei Tage nicht tun, und daß deshalb der Teig über Nacht stehen muß. Und wenn er den entsprechenden Versuch machte, trat jedesmal der Erfolg ein, nur nicht, wenn er einen neuen Backtrog anwendete. Da wird er sich vielleicht ge-

dacht haben, daß sich die Heinzelmännchen an diesen nicht herangetrauten, weil er ihnen fremd war, und wird, um sie anzulocken, etwas vom alten Teig oder dem alten Troge dazugetan haben. Und siehe da, sie waren gekommen, denn nun gelang das Brot wieder. Dies war, was wir heute eine „überraschende Bestätigung der Theorie“ nennen würden.

Sie werden fragen, wozu ich Ihnen Märchen vorphantasiere, da wir doch zu ernsthafter Unterredung zusammengekommen sind. Nun, ich meine es ernsthaft genug; was ich Ihnen eben im Märchengewande geschildert habe, ist ein ungemein wichtiger Vorgang, der sich alle Tage vollzieht, und von dem aller Fortschritt der Theorie wie der Praxis abhängt. Untersuchen wir einmal genauer die Stufen jener technischen Entwicklung, indem wir sie bis auf unsere Zeit ergänzen. Da sehen wir in erster Linie die Tatsache, daß gewisse Vorgänge unter gewissen Bedingungen eintreten, während sie sonst nicht stattfinden. Um also solche Vorgänge, falls sie aus irgend einem Grunde erwünscht sind, hervorzurufen, muß man zunächst wissen, daß sie überhaupt willkürlich hervorgerufen werden können, und dann muß man die Bedingungen kennen, unter denen sie eintreten. Wir können uns heute, wo jeder, vielleicht in übertriebener Weise, von der Gesetzlichkeit alles Naturgeschehens überzeugt ist, gar nicht vorstellen, was das für ein ungeheurer Schritt im menschlichen Denken war, eine solche Regelmäßigkeit überhaupt zu bemerken und an sie zu glauben, und was für ein Wagnis darin lag, derartige Ereignisse, deren Eintreten man irgend welchen unbekannten Mächten zuzuschreiben gewohnt war, nach eigener Willkür hervorrufen zu wollen. Noch bis auf den heutigen Tag erleben wir ähnliches in etwas anderer Gestalt; jeder von uns wird sich seines ungläubigen Erstaunens erinnern, als er die erste Nachricht von den alles durchdringenden X-Strahlen oder von der ununterbrochenen Wärmeentwicklung des Radiums erfuhr, von der Umwandlung dieses letzteren in Helium zu schweigen!

Wenn einer solche Bahnbrecher entdeckt, daß er ein Stück der freien und wilden Natur unter seine Botmäßigkeit bringen kann, indem er gewisse Voraussetzungen oder Bedingungen erfüllt, so hat er zunächst nichts als die Tatsache, daß auf das Vorhandensein der Bedingungen der Vorgang eintritt. Diese Bedingungen bilden aber regelmäßig ein ganzes Bündel von sehr verschiedenartigen Faktoren, von denen einige für den Vorgang wesentlich sind, andere nicht. Diese beiden Klassen zu sondern, er-

scheint leicht, ist aber in der Tat eine Aufgabe von nie völlig zu erschöpfender Schwierigkeit. Vergegenwärtigen wir uns doch das Beispiel, von dem wir ausgegangen waren. Unser heutiges Wissen darüber besagt, daß die Brotgärung des Teiges durch gewisse Spalt- und Sproßpilze hervorgerufen wird, und daß sie jedesmal eintritt, wenn vermehrungsfähige Kulturen dieser Pilze dem frischen Teig auf irgend eine Weise einverleibt werden. Dies geschieht unter anderem durch die Überreste von früheren Operationen, die in den Spalten des alten Backtroges verblieben sind, oder durch Zufügung von altem, mit jenen Pilzen erfülltem Teig. Dies nennen wir die Theorie der Brotgärung. Jener märchenhafte Erfinder hatte dafür die Theorie von den Heinzelmännchen, und sie ergab unter seinen Umständen ganz denselben praktischen Erfolg wie unsere Pilztheorie, nämlich die Möglichkeit, jederzeit richtiges Brot zu bereiten. Wenn zu ihm etwa einer der Leute gekommen wäre, deren Beruf es ist, die wissenschaftlichen Theorien populär zu machen, und ihm die Pilztheorie mit aller Anschaulichkeit vorgetragen hätte: ich fürchte, er hätte ihn nicht zu Ende gehört, sondern in der Sorge, daß die Heinzelmännchen durch die Mißachtung des Theoretikers erzürnt werden möchten, hätte er den Mann unsanft zur Tür hinausbefördert.

Da haben wir die Aufklärung, welche wir brauchen: der Praktiker ist immer auch ein Theoretiker, nur hat er eine besondere, oft eine ihm persönlich eigene Theorie. Ich bin weit davon entfernt, zu behaupten, daß diese Theorie immer falsch ist. Sie kann unter Umständen richtiger, d. h. den Tatsachen besser angepaßt sein als die zur Zeit von der Wissenschaft angenommene. Einen derartigen Fall kennen wir genau: es war die Theorie, die sich der praktische Arzt Julius Robert Mayer über die auffallend rote Farbe des Venenblutes unter den Tropen gemacht hat, die ihm bei den Aderlässen an der Mannschaft des holländischen Schiffes, auf dem er Dienste leistete, aufgefallen war. Sie hat ihn schließlich zur Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalents und des ersten Hauptsatzes der Energetik geführt. Derartige Fälle sind allerdings nicht häufig; sie sind vielmehr äußerst selten. Ungleich häufiger sind unzugängliche Theorien seitens der Theoretiker; nur findet deren Verbesserung meist nicht durch den Praktiker, sondern durch andere Theoretiker mit anderen Theorien statt.

Wir wollen nun zu der wichtigen Frage übergehen: Wodurch sind derartige schlechte Theorien unzulänglich?

Wir haben gesehen, daß die Theorie von den Heinzelmännchen für die Operation des Backens im allgemeinen ebenso zweckmäßig ist wie die Pilztheorie, denn unter Anwendung der einen wie der anderen werden richtige Resultate erhalten. Hieraus entnehmen wir zunächst, daß, wenn eine Theorie insofern Bestätigung findet, als ein von ihr vorhergesehenes Ereignis tatsächlich eintritt, sie darum noch nicht richtig zu sein braucht, sondern beliebig unsinnig sein kann. Dies ist zwar eine Selbstverständlichkeit; ich habe es aber doch erwähnt, weil man das gegenteilige Argument so oft anwenden sieht und hört. Immer wieder wird einem gesagt: die Theorie (z. B. die Atomtheorie) muß doch richtig sein, denn sie gestattet, so viele Tatsachen zu erklären und vorauszusehen.

Aber diese Einsicht enthebt uns nicht der Antwort auf die Frage: Wie muß die falsche Theorie beschaffen sein, um richtige Resultate zu ergeben? Denn jede beliebige falsche Theorie tut dies ja nicht.

Die Antwort ist, daß eine jede Theorie aus einer *größeren Anzahl von Bestandteilen* zusammengesetzt ist, von denen einige richtig, andere falsch sein können. Finden sich unter den Bestandteilen diejenigen vor, welche für das Resultat wesentlich sind, so werden die falschen Bestandteile im allgemeinen nichts schaden, so lange sie nicht die Wirkung der richtigen verhindern. Beim Brotbacken ist es wesentlich, daß den Pilzen genügend Zeit für ihre Entwicklung und Wirkung gegeben wird; aus welchem Grunde man diese Zeit gibt, ist ganz unwesentlich, wenn sie nur gegeben wird. Deshalb führt die Theorie von den Heinzelmännchen, welche die Aufbewahrung des Teigs über Nacht erfordert, zu dem richtigen Ergebnis, und jede andere Theorie würde es tun, durch welche in gleicher Weise die nötige Zeit gesichert würde.

Da aber die Zeit es nicht allein tut, sondern vorhandene Pilzkulturen nötig sind, so muß die Theorie außerdem noch einen Bestandteil enthalten, welcher die Anwesenheit dieser Kulturen in irgend einer Weise sichert. Dies geschieht durch irgend eine Annahme, die etwa die Benutzung des alten Backtroges oder den Zusatz von altem Teig vorschreibt. Sind diese Bestandteile der Theorie gegeben, so ist es wieder ganz gleichgültig, welche anderen Bestandteile mit ihnen verbunden werden, so lange diese nur nicht eine unmittelbare Vernichtung des Ergebnisses bewirken.

Aber auch diese Theorien werden zu Falle gebracht, wenn man die Pilzkultur nicht in dieser Gestalt, sondern

etwa in der Gestalt einer Agarplatte zu dem frischen Teige bringt. Dann bleibt nur die heutige Theorie übrig, daß es sich um chemische Wirkungen der von den Pilzen entwickelten Enzieme handelt. Welche Umgestaltung diese Theorie künftig erleiden wird, muß der Entwicklung der Wissenschaft überlassen werden; daß sie unverändert bleiben wird, ist nichts weniger als wahrscheinlich.

Was ist nun aus allen diesen Betrachtungen zu lernen?

Zunächst, daß es gar keinen Praktiker gibt, der ohne Theorie arbeitet. Die Grundlage aller praktischen Arbeit ist die Erkenntnis, daß auf bestimmte Bedingungen ein bestimmter Erfolg kommt. Eine absolut genaue Wiederholung der Bedingungen, die etwa bei einem ersten Versuch obgewaltet haben, ist nicht möglich, denn inzwischen ist Zeit verstrichen, und all die zahllosen Dinge, die sich in der Zeit ändern, sind inzwischen anders geworden. Gelingt es trotzdem, den Versuch zu wiederholen, so können wir schließen, daß jene veränderten Dinge für den Erfolg nicht wesentlich waren, und daß in dem Bündel der wiederholbaren Bedingungen sich diejenigen befinden, welche jedenfalls erfüllt sein müssen, um den Erfolg zu sichen. Hier pflegt der Praktiker Halt zu machen, denn er hat ja erreicht, was er braucht: er kann die Sache machen. Das Herausklauben der wissenschaftlichen Besonderheiten kann er ruhig dem Professor überlassen.

Nun aber tritt plötzlich der Fall ein, daß die Sache nicht mehr geht. Woran das liegt, kann man nicht sagen, denn anscheinend ist ganz ebenso verfahren worden wie früher, und es ist ganz unerklärlich, warum die langbewährte Praxis plötzlich zu versagen beginnt. Die Ursache kann offenbar nach zwei Richtungen liegen. Entweder enthalten die scheinbar gleich hergestellten Umstände nicht mehr die notwendige Bedingung, oder es ist eine neue Bedingung hinzugekommen, welche den Erfolg vernichtet.

Was ist da zu tun? Jetzt tritt der Professor in seine Rechte. Er hat inzwischen die scheinbar überflüssige Arbeit getan, aus dem ganzen Bündel von Bedingungen, die der Praktiker erfüllt, eine nach der anderen fortzulassen und den Erfolg zu beobachten. Bleibt das Ergebnis ungeändert, wenn er die Bedingungen *A*, *B*, *C* u. s. w. fortläßt, so so schließt er, daß sie unwesentlich sind; umgekehrt findet er *X*, *Y*, *Z* wesentlich, denn er kann diese nicht fortlassen, ohne den Erfolg zu vernichten. Jetzt kann er dem Praktiker sagen: Es fehlt vermutlich *X* oder *Y* oder *Z*, und dieser kann seinen Betrieb nach solcher Richtung revidieren. Oder, wenn *X*, *Y* oder *Z* doch vorhanden sein

sollten, so kann der Professor inzwischen eine Untersuchung darüber gemacht haben, welche schädlichen Faktoren es gibt, und es ist eine neue Unterlage für eine Untersuchung und eventuelle Verbesserung vorhanden. So ist es immer möglich, den Fall aufzuklären. Zuweilen mag dies lange Zeit dauern, denn auch der Professor ist nur ein Mensch, und auch für ihn gilt das Wort, daß man auf das Einfachste immer erst zuletzt kommt. Aber er weiß, wie er sich zu benehmen hat, um schließlich den Erfolg zu erreichen, und somit ist er oft zuletzt der bessere Praktiker von beiden.

Ich mache mich darauf gefaßt, meine Herren, daß mancher unter Ihnen dazu den Kopf schüttelt und sich das Seine dazu denkt. Denn es sind in der Tat die Fälle nicht selten, wo der Theoretiker mit großer Sicherheit sagt: Hieran muß es liegen, und hernach erweist es sich, daß er geirrt hat. Aber in solchen Fällen kann man immer nachweisen, daß der Theoretiker eben vorschnell geurteilt hat, daß er Bedingungen übersehen hat, welche in der Praxis, sagen wir im Großbetriebe, immer vorhanden sind, während sie etwa bei seinen Experimenten kleinen Maßstabes nicht ins Gewicht fallen. Dann muß er den Betrieb selbst untersuchen und wird dort die Lösung des Problems finden. Daß diese schließlich wirklich gefunden wird, darf als äußerst wahrscheinlich bezeichnet werden. Denn das, was ich Ihnen eben dargelegt habe, ist das allgemeine Forschungsverfahren der Wissenschaft, das in gleicher Weise auf die abstraktesten wie die konkretesten Aufgaben angewendet wird. Vor etwa zwei Jahren habe ich versucht, die allgemeine Methode der wissenschaftlichen Forschung übersichtlich zu entwickeln, die Methode, welche ich von den großen Meistern unserer Wissenschaft gelernt, in meinen eigenen Arbeiten ausgeübt, und nach welcher ich die Arbeiten zahlreicher Schüler geleitet habe. Ich muß bekennen, daß ich den größeren Teil dieser letzteren Tätigkeit ohne bewußte Kenntnis der Methode, mehr instinktiv an der Hand der klassischen Beispiele ausgeführt habe. Als ich mich aber später im Interesse meines Unterrichtes auf die allgemeinen Regeln der Methode besonnen habe, kam gerade das heraus, was ich Ihnen vorher als das natürliche Verfahren des Theoretikers geschildert habe; man ermittelt, was für den Zusammenhang der Erscheinungen notwendig und zureichend ist (wobei meist noch die zweite Frage nach den quantitativen Beziehungen auftritt), und je vollständiger und richtiger diese Fragen beantwortet werden, um so besser ist die Aufgabe gelöst.

Der Praktiker unterscheidet sich somit vom Theoretiker in dieser Hinsicht nur dadurch, daß er früher zu fragen aufhört. Er begnügt sich mit der Ermittelung der zureichenden Bedingungen, stellt sich aber nicht die Frage der Notwendigkeit. Aber auch der Theoretiker sündigt oft nach der gleichen Richtung, und habe ich bisher von der Unzulänglichkeit der Praxis gesprochen, so will ich nicht unterlassen, auch über die Unzulänglichkeit der Theorien ein Wörtlein zu sagen.

Wie wir gesehen haben, ist das Verfahren von Theorie und Praxis zunächst ganz dasselbe; es handelt sich darum, einen Gegenstand oder Vorgang so genau kennen zu lernen, daß man ihn willkürlich hervorrufen oder leiten kann. Ein Unterschied entsteht nur später insofern, als der Praktiker sich mit der Erreichung dieses Zieles begnügt, während der Theoretiker über das unmittelbare Bedürfnis der Praxis den Gegenstand nach allen ihm zugänglichen Beziehungen untersucht. Den Vorteil, den hernach auch die Praxis aus den Ergebnissen dieser wissenschaftlichen Neugier gewinnen kann, haben wir eben kennen gelernt. Die Ursache solcher Arbeit ist, daß eben erst auf Grundlage einer möglichst vielseitigen Kenntnis des vorhandenen Tatbestandes eine ausreichende zusammenfassende Theorie gebildet werden kann. Für diesen Zweck sind unter Umständen die scheinbar fernstliegenden und nebensächlichsten Seiten der Frage zu bearbeiten, deren Zusammenhang mit dem praktischem Problem nirgends unmittelbar ersichtlich ist. Hier führt eine Frage zu der andern, und schließlich sieht sich oft der Forscher weit ab von der ursprünglichen Richtung geführt. Alle solche Arbeit geschieht nur zu dem Zwecke der Theorie, und diese erscheint somit als das eigentliche Ziel der wissenschaftlichen Untersuchung.

Dies ist nun der Punkt, an welchem Gefahren drohen, die keineswegs immer vermieden worden sind. Die theoretische Arbeit kann schließlich soweit führen, daß nicht nur die praktische Aufgabe aus dem Auge verloren wird — dies ist kein Fehler, sondern ein Vorzug — sondern daß die gesamte Realität des ursprünglichen Problems verschwindet und die Untersuchung den Boden der tatsächlichen Verhältnisse überhaupt verliert. Ein Beispiel aus einer nicht sehr weit hinter uns liegenden Zeit der Chemie wird dies Ihnen anschaulich machen. Seit etwa einem Jahrzehnt beschäftigen sich die Chemiker zunehmend mit den sogen. tautomeren Stoffen, d. h. mit solchen, die nach ihrem chemischen Verhalten mehrere Konstitutionsformeln mit gleichem Rechte beanspruchen können; ich erinnere nur an den Acetessig-

ester. Nun ist zur Erklärung dieser Eigentümlichkeit von der einen Seite die Theorie aufgestellt worden, dies rühre daher, daß ein labiles Wasserstoffatom beständig zwischen zwei verschiedenen Lagen in demselben Molekül oszilliere, woraus sich die beiden verschiedenen Konstitutionen ergeben. Von anderer Seite ist dagegen die andere Theorie aufgestellt worden, daß ein derartiger Stoff ein Gemisch aus den beiden Isomeren sei, welche sich besonders leicht ineinander verwandeln. Beide Ansichten bekämpften einander mit ziemlicher Heftigkeit, und es wurden mancherlei Gründe für und wider angeführt; da aber keiner sich als durchschlagend erwies, so hörte der Streit schließlich ohne bestimmtes Ergebnis auf. Es wäre gar nicht angefangen worden, wenn man sich gefragt hätte, welcher tatsächliche oder experimentelle Unterschied bestehen müßte, je nachdem die eine oder die andere Ansicht richtig wäre. Denn es stellt sich heraus, daß ein solcher Unterschied gar nicht angegeben werden kann. Es war so, als hätte jener Theoretiker des Brotbackens einen Gegner gefunden, der da behauptet hätte, daß nicht Heinzelmännchen, sondern Nachtelfen den Teig über Nacht gutmachen.

Solche Untersuchungen und Streitigkeiten über unwesentliche und daher unentscheidbare Fragen sind es nun, welche die Achtung des Praktikers der Theorie gegenüber vermindern. Und es muß zugegeben werden, daß auch in unserer naturwissenschaftlichen Zeit, die solange und energisch alle Philosophie von der exakten Arbeit fern zu halten sich bemüht hat, derartige Theorien oder Hypothesen ohne realen Hintergrund eine sehr bedeutende Rolle gespielt haben und noch spielen. Ich brauche mich über diesen Gegenstand nicht eingehender auszusprechen, denn in dieser Stadt lebt der Mann, dem wir mehr als irgend einem anderen Klarheit über solche Fragen der wissenschaftlichen Methodik verdanken; ich meine Ernst Mach. In seinen Schriften, z. B. in der eben erschienenen fünften Auflage der „Mechanik“ oder in seinen populären Vorträgen, finden diejenigen unter Ihnen, die nicht den Vorzug persönlicher Belehrung durch ihn genossen haben, klarere und eindringlichere Darlegungen der hier in Betracht kommenden Verhältnisse, als ich sie irgend geben könnte. Nur ein praktische Frage lassen Sie mich noch beantworten, nämlich die: wie erkennt man am leichtesten derartige Hypothesen oder unreale Theorien? Die Antwort ist sehr einfach: prüfen Sie die Sätze oder noch besser die Formeln, zu denen diese Theorien führen, Glied für Glied darauf, ob von lauter aufweisbaren oder meßbaren Größen die Rede ist. Sowie nach

Abscheidung solcher realer Größen andere nachbleiben, die keiner Messung oder keines Nachweises fähig sind, so erkennen Sie, daß die Theorie von Dingen redet, von denen man beliebiges aussagen kann, und daß sie somit ein überflüssiges Element enthält, das zum Wesen der Sache (bei dem vorhandenen Stande des Wissens) nicht gehört. Von solchen überflüssigen Elementen aber muß jede praktische Theorie, d. h. jene Theorie, welche auf die Achtung des Praktikers Anspruch erhebt, völlig frei sein.

Man kann vielleicht fragen, ob es derartige Theorien überhaupt gibt. Die Antwort muß zweifellos bejahend lauten. Die Thermodynamik ist eine solche Theorie, und wie Ihnen allen bekannt ist, gibt es keine Theorie, die sich mit dieser an Fruchtbarkeit der Anwendungen und Zuverlässigkeit der Ergebnisse messen könnte. Die Anwendung der gleichen Prinzipien, welche der Thermodynamik diese Vorzüge gegeben haben, auf die anderen Gebiete der Phyik und auf die Chemie ist das, was ich Energetik nenne.

Andererseits gibt es eine große Menge anderer Theorien, die in hoher Achtung stehen, in denen sich aber solche unkontrollierbare Bestandteile nachweisen lassen, und die deshalb in mehr oder weniger weitem Umfange willkürlich sind. Ich nenne, um nur ein paar große Beispiele zu kennzeichnen, die Äthertheorie des Lichtes (oder der elektromagnetischen Schwingungen) und die Atomtheorie. Diese Theorien enthalten jedenfalls richtige Bestandteile, denn sie sind ja gebildet worden, um bestimmte Erfahrungstatsachen auszudrücken, und insofern diese richtigen Bestandteile benutzt werden, gaben sie auch die richtigen Resultate. Falsche Resultate entstehen, wenn man die willkürlichen Bestandteile in irgend einer Weise willkürlich verfügt und hievon nun als wie von Tatsachen ausgeht. Die vielfachen Irrtümer, an denen beispielsweise die Geschichte der Anwendung der Atomtheorie auf die organische Chemie reich ist, lassen die Unsicherheit derartiger Schlüsse deutlich erkennen. Dies kommt auch in dem üblichen Stil der chemischen Abhandlungen zum unwillkürlichen Ausdrucke; man findet immer wieder die Bemerkung, daß diese oder jene Folgerung aus der Theorie „überraschende“ Bestätigung durch den Versuch erfahren habe. Diese Überraschung ist ein ungewolltes Zugeständnis dafür, daß man das Zutreffen der Schlußfolgerung nur mit sehr geringer Zuversicht erwartet hatte.

Hier ist nun auch das Gebiet, in welchem die Theorie regelmäßig Förderung und Verbesserung durch die Praxis erhält. Erörterungen über Fragen, welchen keinerlei Tat-

sächlichkeiten zugrunde liegen, finden in der Praxis keinen Boden und werden durch deren Einfluß früher oder später ausgeschaltet, wenn man auch bekennen muß, daß dieser Einfluß sich zuweilen erst sehr spät geltend macht.

Von solchen Fragen muß man scharf diejenigen unterscheiden, die sich zwar auf Tatsächlichkeiten, aber auf solche, die der gegenwärtigen Praxis fern liegen, beziehen. Derartige Fragen in den Hintergrund drängen zu wollen, hat die Praxis kein Recht; es wäre auch in ihrem eigenen Sinne nicht praktisch. Denn was heute noch rein wissenschaftliche Frage ist, kann morgen die Grundlage einer wichtigen Technik bilden. Ich brauche sie in dieser Beziehung nur an die Geschichte des Gasglühlichtes und des Azetylens zu erinnern.

Fassen wir alles zusammen, was die bisherigen Betrachtungen ergeben haben, so erkennen wir, daß Praxis und Theorie, Technik und Wissenschaft anfänglich gar nicht getrennt waren; beide entstammen dem gleichen Ursprunge, nämlich dem Bedürfnis, die Zukunft vorauszusehen und vorauszubestimmen. Erst später ist eine Trennung eingetreten, indem die Theorie anfing, das Überflüssige zu fragen und darauf die Antwort zu suchen, während die Praxis sich mit der Kenntnis des täglich notwendigen begnügte. Aber im Laufe der Zeit stellt es sich mehr und mehr heraus, daß dieses Überflüssige gerade das Notwendigste ist. Es ist genau wie das Kapital für einen Betrieb. Zunächst scheint es, daß man nur soviel Kapital braucht, als für die Beschaffung der nötigen Einrichtungen und die Durchführung des Betriebes erforderlich ist, und unter dieser Voraussetzung, daß überflüssiges Geld überflüssig sei, werden sehr viele Unternehmungen begonnen. Der gewiegte Praktiker weiß aber, wie notwendig das Überflüssige, in diesem Falle ein gehöriges Mehr von Kapital ist. Solange die Verhältnisse unverändert bleiben, mag es gehen. Sie bleiben aber nicht unverändert, und bald kommen Zeiten, wo die vorberechneten Aufwendungen überschritten werden müssen, wo Außenstände nicht einlaufen, und wie alle diese Schwierigkeiten heißen. Dann geht die Sache zugrunde, die sich vortrefflich entwickelt hätte, wenn die erforderlichen Reserven vorhanden gewesen wären. Solches technisches Reservekapital stellt eben die Wissenschaft dar. So lange alles beim Alten bleibt, braucht ein technisch gut eingefahrener Betrieb keine Wissenschaft. Aber wo bleibt denn irgend etwas beim Alten? In der Technik am wenigsten. Und so muß diese immer wieder auf die Reserven zurückgreifen, welche die Wissenschaft

für sie bereit gestellt hat. Allerdings sind diese nicht besonders für die Technik gesammelt, aber sie stehen dieser zu Gebote wie jedem anderen, der von ihnen Anwendung machen will, denn sie stellen, wie ich dies schon bei anderer Gelegenheit betont habe, ein Kapital dar, das sich umso schneller vermehrt, je mehr es in Gebrauch genommen wird.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen, die ich in der Weise des Theoretikers vielleicht schon viel zu lang ausgesponnen habe, möchte ich doch auch nicht versäumen, einige konkrete Fragen zu besprechen, die mir als Chemiker, Lehrer und technischem Erfinder nahe liegen. Ein Blick über die heutigen Verhältnisse der verschiedenen Kulturländer zeigt uns große Verschiedenheiten in der Entwicklung der Technik. Gewisse Zweige derselben, die in einzelnen Ländern blühen, gehen in anderen zurück, denen man keine geringere Kulturhöhe zusprechen darf, und umgekehrt. Setzt uns die enorme Entwicklung der Vereinigten Staaten nach gewissen Richtungen ins Erstaunen, so erkennen wir bei näherem Zusehen, daß auch derartige sprungweise Fortschritte nicht auf allen Gebieten gleich schnell zu erreichen sind. Insbesondere die chemische Industrie zeigt die wohlbekannte charakteristische Erscheinung, daß sie sich umsomehr in Deutschland konzentriert, je verwickelter und mannigfaltiger die auszuführenden Operationen sind.

Nun, in diesem Kreise brauche ich nicht erst darzulegen, daß die Entwicklung der deutschen technischen Industrie, die heute zu einem praktischen Weltmonopol Deutschlands für eine große Anzahl von chemischen Produkten, insbesonders die synthetischen organischen Verbindungen, geführt hat, auf einen ganz bestimmten Punkt zurückgeführt werden kann: auf die Gründung des chemischen Unterrichtslaboratoriums durch Liebig. Liebig und seine Schüler sind es gewesen, welche die wissenschaftlichen Grundlagen für diese Entwicklung gelegt haben; die Schüler seiner Schüler waren die energischen und kenntnisreichen Männer, welche auf diesen Grundlagen das glänzende und dauerhafte Gebäude errichtet haben, das wir alle bewundern müssen, wie sich auch sonst unsere Gefühle dieser Erscheinung gegenüber gestalten mögen. Und zwar war es nicht Liebig der Forscher, Liebig, der Entdecker, dem dies zu verdanken ist, sondern ganz und gar Liebig der Lehrer. Die außerordentliche schulebildende Kraft, welche Liebig besessen und unter den größten äußeren Schwierigkeiten entfaltet hat, ist in letzter Analyse der Quell gewesen, aus

dem alles weitere erflossen ist. Wollen wir also einen hohen Zustand der Technik erhalten oder wo er fehlt, herstellen, so werden wir die Frage stellen: Was ist für die Entstehung und das Gedeihen einer lebensfähigen wissenschaftlichen Schule erforderlich?

Man wird antworten: zunächst ein hervorragender wissenschaftlicher Mann. Dies ist unzweifelhaft richtig, ist aber nur ein Teil der Antwort. Wir finden in der Tat Männer allerersten Ranges, die trotz eigener glänzender Tätigkeit keine Schule gebildet haben, d. h. die entweder nicht vermocht oder nicht gewollt haben, einen größeren Kreis von jüngeren Arbeitsgenossen im Sinne ihrer eigenen Arbeiten zu beeinflussen. Wir brauchen uns nicht weit nach Beispielen umzusehen: Gauss, Faraday und Helmholtz sind solche. Keiner von diesen Männern hat trotz größter eigener Leistungen eine Schule gebildet. Und wenn man auch bei Faraday einwenden wollte, daß er sein ganzes Leben lang Angestellter der Royal Institution gewesen ist, deren Organisation die Ausbildung von Schülern nicht gestattet oder nicht vorgesehen hat, so ist dagegen zu bemerken, daß Faraday, wenn ihm die Ausbildung von Schülern ein dringendes Bedürfnis gewesen wäre, eben eine andere Stellung gesucht und gefunden hätte, in der er dies Bedürfnis hätte befriedigen können. Er hat es nicht getan. Bei den beiden anderen fällt auch dieser Einwand fort, denn beide waren deutsche Universitätsprofessoren und hatten also berufsmäßig Studenten zu unterrichten.

Wir müssen also zugeben, daß das Vorhandensein höchster wissenschaftlicher Begabung nicht ausreicht, um den Mann zur Schulebildung zu befähigen. Andererseits kann man leicht Beispiele finden, nach welchen es sich erweist, daß bereits eine mittlere Begabung zur Schulebildung genügt. Gustav Magnus war sicher kein Physiker ersten Ranges, unbeschadet der Tüchtigkeit, die man ihm zuschreiben darf, und er hat dennoch eine ungemein einflußreiche Schule gehabt, denn fast die ganze Physikergeneration des letzten Vierteljahrhunderts in Deutschland ist aus seiner Schule hervorgegangen. Und um ein Beispiel aus einem ganz anderem Gebiete menschlicher Betätigung zu geben: während ein so großer Meister wie Böcklin völlig der Fähigkeit ermangelte, Schüler auszubilden, hat der als Maler doch recht mäßige Piloty gleichzeitig vier so verschiedene hervorragende Meister, wie Lenbach, Defregger, Gabriel Max und Hans Makart auszubilden vermocht. Also hervorragende Begabung ist zwar ein gutes

Hilfsmittel für die Entwicklung einer Schule, aber sie ist nicht unbedingt notwendig, eine mäßig hohe Begabung reicht aus, wenn die anderen Bedingungen gegeben sind.

Welches sind nun diese Bedingungen? Hier sehe ich mich genötigt, von der Chemie in ein ziemlich abgelegenes Gebiet überzutreten, nämlich das der Psychologie. Es soll nur ein ganz kurzer Spaziergang sein, und ich denke, daß ich nur an allbekannte Tatsachen zu erinnern brauche; aber nötig ist es doch.

Ich möchte nämlich betonen, daß von allen Seiten der menschlichen Geistesbetätigung unter unseren heutigen Verhältnissen keine eine relativ unvollkommenere Entwicklung erfährt, als die Fähigkeit, zu wollen. Auf zehn Menschen mit hervorragendem Intellekt kommt höchstens einer mit hervorragendem Willen. Darum werden bei gegebenem Menschenmaterial sich umso höhere Leistungen erzielen lassen, je vollständiger dieser Defekt ergänzt wird.

Hier macht sich nun weiter die psychologische Tatsache geltend, daß Menschen mit nicht hervorragend entwickelter Willensfähigkeit zu viel erheblicheren Leistungen gebracht werden können, als sie für sich ausführen würden, wenn sie sich einem mit hervorragender Willenskraft begabten Menschen anschließen und sich von ihm führen lassen. Der Wille ist mit anderen Worten in einem sehr erheblichen Umfange übertragbar. In der Übertragung des Willens von dem willenskräftigen Lehrer auf den in dieser Richtung noch unentwickelten Schüler liegt das Hauptgeheimnis der schulebildenden Kraft.

Hiebei kann noch eine zweifache Möglichkeit unterschieden werden. Entweder erfüllt der Lehrer den Schüler gänzlich mit seinem eigenen Willen; dann wird dieser dem Meister erhebliche Hilfe leisten können und später auch allein im Sinne des Meisters arbeiten, indem er seine Gedanken, so gut er vermag, weiterführt. Dies ist die unvollkommenere Form der Schulebildung, denn in diesen Voraussetzungen liegen bereits die Bedingungen für ein baldiges Ende der ganzen Bewegung enthalten. Sie hört auf, wenn der persönliche Einfluß des Lehrers aufhört, oder wenn seine Gedanken erschöpft sind. Solche Erscheinungen sind in der Geschichte der Wissenschaft gar nicht selten; die Beispiele wollen Sie mir erlassen.

Oder der Lehrer sieht seine Hauptaufgabe darin, neben der intellektuellen Ausbildung auch die Fähigkeit des Wollens in seinem Schüler zu entwickeln, so daß diese übrig bleibt, auch nachdem der persönliche Einfluß des

Lehrers nach der Willens- oder Gedankenseite bereits aufgehört hat. Das ist der ideale Typus des Lehrers. Er ist, wie alle Ideale, selten und meist nicht ganz vollkommen entwickelt. Denn ein solches Verhalten legt dem Lehrer einige Opfer auf. Er muß nicht selten zusehen, wie sein Schüler vermöge der in ihm entwickelten Willensenergie im Verein mit seiner intellektuellen Ausbildung seinem Lehrer voraneilt und sich dann zuweilen sogar die Aufgabe stellt, im Interesse seines eigenen Fortkommens den Lehrer möglichst in den Hintergrund zu drängen. Andererseits wird er allerdings durch die ethisch feiner Veranlagten seiner Schüler oft überreichlich belohnt, indem diese den Dank für das intellektuelle Glück ihrer erfolgreichen Entwicklung, das sie vorwiegend ihrer eigenen ehrlichen Arbeit zuzuschreiben haben, auf den Lehrer übergehen lassen, unter dessen Mithilfe sie es sich erworben hatten.

Wie das auch gehen mag, auf die Tätigkeit eines solchen Lehrers während seiner großen Zeit hat es keinen Einfluß, denn diese steht unter der Wirkung eines weiteren Faktors, der gleichfalls nicht fehlen darf, und den ich auch in allen Fällen habe nachweisen können, in denen mir möglich war, die erforderlichen Nachrichten zu beschaffen. Dieser Faktor heißt Begeisterung des Lehrers für seinen Gegenstand. Ohne den Überschuß von Energie, der sich in der vollständigen Hingabe des Mannes an die selbstgewählte Aufgabe, unter Mißachtung äußerer Vorteile, ja der Gesundheit kennzeichnet, ist es nicht möglich, derartige Empfindungen bei dem Schüler wachzurufen, und damit fällt das ausgiebigste Hilfsmittel fort, auf dem die Bildung der Schule beruht.

Außer diesen drei Grundbedingungen gibt es noch einige andere, wie Organisationstalent, rednerische Begabung, persönliche Liebenswürdigkeit u. dgl.; sie sind mehr oder weniger nützlich, scheinen aber nicht von so maßgebender Bedeutung zu sein wie die erstbesprochenen. Nur auf einen Punkt möchte ich im Zusammenhang mit einer früheren Bemerkung noch hinweisen. Soll die Schule von Dauer sein, so muß dem Lehrer eine nicht geringe Weite und Mannigfaltigkeit des wissenschaftlichen Denkens und eine gewisse Unbefangenheit bezüglich eigener Ansichten eigen sein. Eine persönliche Schule läßt sich zwar auch in einem ziemlich engen wissenschaftlichen Gedankenkreise bilden; sie wird aber bald aussterben. Je mannigfaltiger die Aufgaben sind, für die sich der Lehrer interessiert und seine Schüler zu erwärmen weiß, umso länger wird sein

Einfluß dauern. Kommt dazu seinerseits die Fähigkeit, sich dem begabten und erfolgreichen Schüler gegenüber rechtzeitig zurückzuziehen und ihn, nachdem er gehen gelernt hat, seinen eigenen Beinen mehr und mehr zu überlassen, so sind die Bedingungen der Bildung einer dauernden Schule gegeben. Äußere Umstände spielen hiebei keine sehr erhebliche Rolle mehr; die Schüler, welche aus Amerika, England oder Spanien zu Liebig pilgerten, wußten zuweilen von Gießen nichts mehr, als daß es irgendwo in Deutschland liege.

Die hier besprochenen Eigenschaften eines erfolgreichen Lehrers sind einigermaßen verschieden bezüglich ihrer Entwicklung mit dem Lebensalter. Während Begeisterung eine Eigenschaft der frühen Jugend ist, wird man auf Weitsichtigkeit und Unbefangenheit erst in späteren Jahren rechnen können, wobei indessen namentlich die letztere in höherem Alter wieder leicht schwindet. So findet sich der Schwerpunkt der Lehrtätigkeit bei verschiedenen Männern je nach ihrer Persönlichkeit in verschiedenem Alter, jedoch am meisten immerhin in den jüngeren Jahren des Mannesalters. Gegen Ende des Lebens pflegt die Lehrfähigkeit viel früher zu erlöschen als die wissenschaftliche Produktivität.

Hieraus ergibt sich, so theoretisch diese Betrachtungen auch aussehen mögen, ein überaus wichtiges praktisches Resultat, dessen Beachtung ich namentlich allen denen an das Herz legen möchte, die direkt oder indirekt mit der Leitung der wissenschaftlichen Angelegenheiten des Landes zu tun haben. Es heißt: gebt der Jugend freie Bahn! Liebig war durch die Gunst seines Großherzogs auf die dringende Empfehlung Alexander v. Humboldts mit 21 Jahren Professor in Gießen geworden, zum Entsetzen aller ordentlichen Leute, und wie glänzend hat sich dies Wagnis bewährt!

Natürlich werden Sie mich fragen, wie das zu machen ist. Die Ausführung ist leichter, als man denken sollte. Als Beispiel nehme ich das, was mir am nächsten liegt, mein eigenes Institut. Amtlich sind dort für rund 80 Studenten drei Assistenten angestellt. Die Zahl erscheint vielleicht hoch, sie ist aber in der Tat zu klein, da mindestens ein Drittel der Studenten mit selbständigen Arbeiten beschäftigt ist und solche den Assistenten natürlich unverhältnismäßig viel mehr in Anspruch nehmen, als einfache Übungspraktikanten. Indessen, wenn die Assistenten sich Mühe geben, so können sie den Dienst leisten. Nun befolge ich seit einer Reihe von Jahren die Gewohnheit, außer diesen amtlichen Assistentenstellen noch zwei bis

OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

vier private zu unterhalten. Diese Privatassistenten werden nicht etwa für meine persönlichen Forschungen in Anspruch genommen; diese pflege ich auch selbst auszuführen, sondern sie sind an der Unterrichtstätigkeit beteiligt und entlasten so die amtlich angestellten Assistenten. Für jeden von ihnen, die amtlichen wie die privaten, bleibt dadurch reichlich freie Zeit, um sich wissenschaftlich zu entwickeln, selbständige Arbeiten auszuführen und alles zu tun, um aus sich soviel zu machen, als irgend möglich ist. Meine Herren! Wenn ich auf irgend etwas in meiner wissenschaftlichen Tätigkeit stolz bin, so bin ich es auf die glänzende Reihe der Männer, die ich in jungen Jahren aus dem Kreise ihrer Mitstrebenden ausgewählt und in ihrer freien wissenschaftlichen Entwicklung gefördert habe. Diese Reihe beginnt mit den Namen Arrhenius, Nernst, Beckmann, Leblanc, Bredig und Luther, und ich hoffe, sie ist noch nicht abgeschlossen.

Ähnliches ist so leicht zu machen? In erster Linie ist es natürlich Sorge des Staates, hier das Erforderliche zu tun und die Assistentenstellen nicht als Dienststellen mit voller Belastung, sondern als die wichtigsten Ausbildungsstätten des künftigen Professors zu betrachten und sie daher in solcher Zahl anzusetzen, daß jedem stets genügend freie Zeit für die eigene Entwicklung übrig bleibt. Es ist ja so wenig Geld dazu erforderlich, und dies Geld ist so enorm gut verzinst. Und wo äußere Gründe eine schnelle Entwicklung in dieser Richtung verhindern, da kann die private Tätigkeit so leicht eingreifen. Fünfzehnhundert Kronen jährlich während dreier Jahre aufgewendet, reichen aus, um dem Staate und der Wissenschaft gegebenenfalls einen Forscher ersten Ranges zu sichern, der im anderen Falle im Einerlei irgend einer niederen Arbeit untergegangen wäre. Und für den Professor, dessen Urteil für die Wahl des jungen Mannes maßgebend ist, gibt es keinen edleren Sport, als aus der Schar der ihm anvertrauten Jünglinge mit aller Sorgfalt den wirklich besten herauszufinden. In Amerika wird soeben ein ähnliches Experiment im größten Maßstabe ausgeführt: einige von den vielen Millionen, welche Carnegie dort der Wissenschaft zur Verfügung gestellt hat, dienen dazu, um mit ihren Zinsen junge, von den Professoren ausgewählte Männer der freien wissenschaftlichen Arbeit zuzuführen.

Vielleicht werden hier sich sorgliche Stimmen vernehmen lassen, die da sagen: durch solche Stellen schaffen wir nur ein wissenschaftliches Proletariat, denn es können doch nicht alle Professoren werden. Dagegen ist zu sagen,

daß aus solchen Leuten, die als die besten unter ihresgleichen von den dazu kompetentesten Männern ausgewählt worden sind, niemals Proletarier werden. Wissenschaftliche Proletarier entstehen, wenn ungenügend begabte Jünglinge mit dürftigen Stipendien, welche sie zwingen, den größten Teil ihrer Zeit dem Lebenserwerb zu widmen, sich durch ihre Studienjahre quälen und mit minderwertigen Kenntnissen schließlich aus Mitleid durch das Examen gelassen werden. Aber ein Mann, dessen Begabung bereits offenbar ist, der ferner jahrelang die Möglichkeit gehabt hat, seine Kenntnisse und Fähigkeiten auf das Höchste zu steigern, wird immer seinen Platz im Leben finden. Wird er nicht Professor, so verwertet er seine Fähigkeiten in irgend einem anderen Gebiete wissenschaftlicher Tätigkeit, z. B. in der Technik. Außerdem muß betont werden, daß der Bedarf nach wissenschaftlicher Mitarbeit in unserer Zeit auf allen möglichen Gebieten, insbesondere denen der staatlichen und kommunalen Verwaltungen, in rapider Zunahme befindlich ist, und daß andererseits durch die zunehmende Intensitätssteigerung des Unterrichts an Universität und technischer Hochschule eine Vermehrung der Lehrstellen notwendig gemacht wird, ganz abgesehen von der notwendigen Vermehrung, die bereits durch die Zunahme der Studierenden gegeben ist.

Schauen Sie, meine Herren, doch nach England. Um die immer gefährlicher gewordene Konkurrenz Deutschlands auf verschiedenen Gebieten der Technik abzuwehren, weiß man auf der ganzen Linie nur ein Mittel, und das heißt: Steigerung der wissenschaftlichen Ausbildung. Neben den alten Universitäten Oxfort und Cambridge sind jetzt in Manchester, Liverpool, Leeds, Birmingham u. s. w. eine ganze Reihe neuer entstanden, die im Gegensatz zu den literarischen Tendenzen jener die naturwissenschaftliche Forschung in erster Linie pflegen. Und in Amerika macht man sich ernstlich die Hoffnung, wie man in einzelnen Gebieten der Technik das alte Europa überflügelt hat, so auch in der reinen Wissenschaft das gleiche zu erreichen, in dem klaren Bewußtsein, daß eine dauernde technische Überlegenheit nur auf wissenschaftlicher Grundlage möglich ist. Wenn es sich also darum handelt, die Entwicklung irgend einer Technik zu fördern, so gibt es dazu wirklich kein sichereres Mittel als die Förderung der reinen Wissenschaft; sie allein schafft, wie ich das eben entwickelt habe, die nötige geistige Kapitalgrundlage für eine gesunde Entfaltung.

Also, wenn ich aus diesen allgemeinen Erörterungen einen praktischen Vorschlag zu machen mir erlauben darf:

wenn sie gleichzeitig für die Wissenschaft und die Technik für die Theorie und die Praxis etwas tun wollen, so gründen Sie statt der Studentenstipendien Assistentenstipendien. Sie haben dabei die eine viel größere Sicherheit, daß das Geld zweckmäßig angewendet wird, und gleichzeitig würden die Erfolge schneller eintreten und ganz bedeutend erheblicher sein.

Nun möchte ich noch schließlich mit einigen Worten auf das zurückkommen, womit ich zu Beginn meines Vortrages mein Unternehmen rechtfertigen wollte. Zwischen der wissenschaftlich-technischen Ausbildung auf der Hochschule und der erfolgreichen technischen Betätigung liegt noch ein breiter Zwischenraum in der Ausbildung des jungen Mannes, den zu überbrücken es noch nirgendwo eine allgemeine Lehranstalt gibt. Die Ausbildung auf der Hochschule kann unmöglich so ins Einzelne gehen, daß dem künftigen Soda- oder Porzellanfabrikanten die Besonderheiten seines Betriebes beigebracht werden könnten.

Am nächsten kommt noch die wissenschaftliche Ausbildung dem technischen Zwecke in dem Forschungslaboratorium einer Farbfabrik, wo die synethisch-organischen Arbeiten der Hochschule fast unmittelbar fortgesetzt werden können. Aber derartige Fabriken brauchen auch Betriebschemiker; sie helfen sich damit, daß sie diese aus dem Rohmaterial, den von der Hochschule gekommenen Chemikern, selbst ausbilden. Ein solches Verfahren ist gut ausführbar, wo der Bedarf an Chemikern sich in der Nähe der Hundert, darüber oder darunter, bewegt, aber nicht in kleineren Betrieben. Das Gleiche gilt für zahlreiche andere Industrien, welche wissenschaftliche Hilfskräfte brauchen. Meist sind deren nur einige wenige nötig, und was man haben will, ist ein bereits ausgebildeter Mann, der sich in einigen Tagen oder Wochen in den Betrieb einarbeiten kann nicht ein bloßer Anfänger.

Es besteht somit ein unzweifelhaftes Bedürfnis nach einer Ausbildungsgelegenheit für ausstudierte Männer, die sich der Technik widmen wollen, welche sich zwischen Hochschule und Betrieb einschiebt, und wo insbesondere die eigentlich technisch-wirtschaftlichen Kenntnisse und Fertigkeiten erworben werden können. Zunächst ist es ganz klar, daß die Hochschulen mit dieser Aufgabe nicht belastet werden können; soll noch eine Fachschule für jede besondere Industrie mit ihnen verbunden werden, so entsteht ein Koloß, der nicht mehr lebensfähig ist. Sodann aber treten die unmittelbaren wirtschaftlich-pekuniären Interessen in diesem Stadium derart in den Vordergrund, daß schon dadurch sich eine solche Anstalt zur Angliede-

rung an die allgemeineren, sagen wir meinetwegen idealeren Zwecken gewidmete Hochschule nicht eignen würde.

Schon vor einiger Zeit habe ich nun darauf hingewiesen, daß einzelne Gebiete der Technik bereits aus eigener Kraft diese Aufgabe zu lösen begonnen haben.

So hat sich eine Gruppe von großen Fabriken, die sich mit der Herstellung von Sprengstoffen, Waffen und Munition beschäftigen, zur Gründung eines gemeinsamen wissenschaftlich-technischen Instituts vereinigt, welches gleichzeitig zweien Zwecken dient. Einerseits werden in diesem Institute solche wissenschaftliche Arbeiten ausgeführt, welche für die verschiedenen Betriebe selbst von unmittelbarem oder mittelbarem Nutzen sind; andererseits finden die Männer, welche unter der Leitung des Direktors mit derartigen Arbeiten beschäftigt gewesen sind, früher oder später Verwendung und Anstellung in den betreffenden Fabriken.

Dieser Grundgedanke scheint mir nun der mannigfaltigsten Entwicklung fähig. Wenn die beteiligte Industrie derartige Ausbildungs- und Forschungsstätten für ihre Zwecke errichtet, so erreicht sie das, was jene sehr großen chemischen Fabriken unter ihren abnorm günstigen Verhältnissen erzielen. Wie mannigfaltig eine solche Anstalt benutzt werden kann, etwa zur Prüfung und Ausbildung von Erfindungen zur Beschaffung wissenschaftlicher Grundlagen für die Beeinflussung der Gesetzgebung, zur Ausarbeitung allgemein verbindlicher analytischer Methoden u. s. w. wird Ihnen, meine Herren Praktiker, wahrscheinlich alsbald besser vor Augen treten, als ich es Ihnen entwickeln könnte. Es handelt sich um die Benutzung des Prinzips, dem die großen chemischen und elektrotechnischen Fabriken ihre Erfolge verdanken: kommerzielle Organisation der wissenschaftlichen Arbeit.

Mit dieser Anregung lassen Sie mich schließen. Ich fürchte, mich schon zu weit in praktischen Fragen vorgewagt zu haben, zu deren allseitiger Beurteilung mir die Grundlagen fehlen. „Leicht beieinander wohnen die Gedanken, doch hart im Raume stoßen sich die Sachen", werden Sie mir mit dem Dichter zurufen. Ich weiß das, meine Herren, aus eigener Erfahrung. Aber ich weiß auch, daß gerade wegen seiner Leichtigkeit der Gedanke die Pflicht hat, in die freie Luft der Möglichkeiten hinauszufliegen. Kann er von seiner Höhe auch nicht jede Einzelheit erkennen, so gewinnt er doch andererseits eine leichtere Übersicht über das Ganze. Und so schließe ich nicht ohne die Hoffnung, daß auch hier aus der Theorie sich einiges für die Praxis ergeben könnte.

— — —

Elemente, Verbindungen, Mischung, Lösung.

Vortrag, gehalten am 19. Dezember 1904 von Professor Dpl. Chem. **Josef Klaudy.**

Die Aufgabe dieses Vortrages könnte bezeichnender als die Antwort auf die Frage nach dem „Stoff an sich“ beschrieben werden. Warum erscheint uns der Stoff, wodurch und wie erscheint er uns? Dadurch stellt sich natürlich sofort auch die Frage ein: Was ist der Stoff? Eine gefährliche Grenzfrage der Naturforschung, deren Beantwortung unendlich leicht in das schrankenlose Gebiet der freien Gedanken führt. Wir wollen auch darum diese Grundfrage etwas zurückstellen und beginnen mit dem „Warum“, mit „uns“ selbst.

Wie immer die Natur sein mag, was immer in ihr vorhanden ist, wir wissen es nicht und können es auch nie wissen, denn wir empfinden örtlich und sachlich nur einen Teil ihres Inhaltes, und ihres Wirkens, nämlich nur das, was uns Menschen die Sinnesorgane und Sinneswerkzeuge, die Gedankentransformatoren, zu vermitteln imstande sind. Wir empfinden eine Fülle von tatsächlichen und symbolischen Eindrücken, von Naturereignissen als Gedanken, wir ordnen und ergänzen diese, auf daß sie parallel verlaufen mit den Beobachtungen in der Natur, mit dem Naturgesetze im individuellen Bilde desselben; damit haben wir uns aber erschöpft, wir haben das Rätsel gelöst, soweit dies Menschen können, wir haben unser Ziel der Naturforschung erreicht. Weiter können unsere Gedanken wohl gehen, aber was sie weiter fördern, läßt sich nicht mehr an dem Verlaufe der Naturereignisse als richtig erproben; wir sind im Gebiete der freien Gedanken, auf welchem die Mehrheit der gebildeten Menschen allein entscheidet.

Was die Naturforschung wollen kann, ist gleichsam eine Projektion der Naturereignisse auf uns, und in dieser Projektion werden so manche Formen verschwinden oder

unkenntlich. Zu einer solchen Projektion ist merkwürdigerweise nur eine Größe im Weltall befähigt, die Energie, und von der Projektion zum wahren Ereignisse führt nur ein Gedankenweg, die Mathematik. Diese lehrt uns die Begriffe kennen, die energiebildend sind, die Elemente der „Welt für uns", die Grunddimensionen und die zusammengesetzten Begriffe überhaupt, welche, uns nur symbolisch zugänglich, im Weltgeschehen eine Rolle spielen und sich durch Multiplikationen, bezw. Potenzierungen der Grunddimensionen für unser Erkennungsvermögen bilden.

Nach dem heutigen Stande der Naturforschung ist es unzweifelhaft, daß nur „drei Elemente" die Welt bauen und bilden: die Länge, die Masse und die Zeit.

Wir empfinden diese nicht, wiewohl wir es ohne kritische Gedankenprüfung glauben. In jedem Täuschungsfalle sind es nur Änderungen einer Energie oder gleichzeitige Einwirkungen mehrerer Energien auf uns, welche die falschen Vorstellungen erweckten, wie man leicht beweisen kann. Immer empfinden wir nur Energieaufnahmen oder Abgaben, entweder zufällig volle Werte des Geschehens oder zumeist nur, allenfalls auch transformierte Bruchteile, die unfreiwillig oder wie beim Experiment (z. B. einer Messung) freiwillig auf uns oder von uns gerichtet sind. Von diesen für uns aktiven Bruchteilen der Energiewandlung eines Ereignisses empfinden wir aber, und dies ist wesentlich, auch die Richtungen gleichzeitiger Energieeindrücke im dreidimensionalen Raume, bezw. den Winkel, den dieselben bilden, ferner die Richtungen und die Reihenfolge nicht gleichzeitiger Eindrücke und endlich auch die Stärke und Art der aktiven Energie. Zudem kommt noch der Umstand hinzu, daß fremde oder von uns selbst erzeugte Energie vermag, unseren eigenen Ort im Raume zu verändern, derart, daß wir die Richtung der aktiven Energie von irgend einer stabilen Quelle freiwillig zu ändern vermögen, wodurch neues Vergleichsmateriale für unsere Gedanken geschaffen wird.

Solcher Art entsteht die Wahrnehmung der Länge oder vielmehr einer Projektion derselben durch Vergleich der Richtungen zweier gleichzeitiger Energiequellen, der Fläche durch Vergleich dreier, des Raumes durch Vergleich vierer solcher Quellen. Mathematische Hilfsmittel führen erst zur Ermittlung der wahren Länge, mit Hilfe welcher wir unter Energieaufwänden faktische Längenmessungen vornehmen können, der direkten Beobachtung ist aber die Länge nicht zugänglich, ihr Begriff muß

erst erlernt werden. Ohne zwei Fixpunkte verschwindet die Wahrnehmung. Dieselbe Logik führt zum Begriffe der Geschwindigkeiten, wenn eine der Quellen sich bewegt.

Auch diese sind nur Begriffe, die an sich nicht empfunden werden, sondern nur dann, wenn sie, und dadurch, daß sie Richtungsänderungen von energetischen Eindrücken auf uns erzeugen.

Die Masse ist ebenso ein nicht empfindbarer Begriff. Wir empfinden ihren Ort durch die Richtung der von ihr zu uns abströmenden strahlenden und anderen Energie, wir empfinden diese Energien als Eigentümlichkeiten dieses Ortes, den wir Masse nennen, von ferne durch gewisse Sinnersorgane, und wir empfinden die Masse durch ihren Widerstand, den sie einer Bewegung entgegensetzt, vollends, wenn wir uns gegen eine Masse bewegen. Jede Masse hemmt die Geschwindigkeit gegen sie, indem sie Bewegungsenergie in entgegengesetzter Richtung, also rückwirkend erzeugt. Dadurch entstehen Reflexeindrücke auf uns, welche den Begriff der undurchdringlichen Materie seinerzeit veranlaßt haben. Dieser Begriff herrscht heute noch ohne zureichende Notwendigkeit, weil er bequem für das Denken ist.

Nun endlich das dritte Element, die Zeit. Daß dieser Begriff nicht empfindbar ist, bedarf wohl keines Beweises. Es ist ein Ordnungsbegriff für die unfaßbare Stetigkeit der Ereignisse, von denen wir die größten, sichtlich ununterbrochenen, die Bewegungen der Himmelskörper als gleichmäßig annehmen, ohne diese Gleichmäßigkeit anders beweisen zu können als durch die Übereinstimmung mit energetischen Richtungsänderungen, die wir durch künstliche Energiequellen scheinbar konstanter Art erzeugen (Chronometer).

Diese nur scheinbar empfindbaren Elemente, Länge, Masse und Zeit, multiplizieren und potenzieren sich in unendlicher Mannigfaltigkeit, und jedes solche Produkt bildet eine Größe bestimmter Dimension, welche ein Begriff für uns sein kann und dann einen besonderen Namen erhält. Direkt empfinden können wir nur ein Produkt, die Energie. Wir wollen für weitere Betrachtungen die Länge L, die Masse M und die Zeit T nennen. Bei wenigen Produkten könnten überhaupt Zweifel auftauchen, ob wir sie empfinden, z. B. bei der Fläche L^2, dem Raume L^3, den Geschwindigkeiten, mit denen sich eine Länge, eine Fläche oder ein Raum verändern $L\,T^{-1}$, $L^2\,T^{-1}$ und $L^3\,T^{-1}$, weil wir doch diese Veränderungen zu sehen glauben. Stets wird aber die nähere Betrachtung ergeben, daß wir doch nur Richtungen von Energieeindrücken tatsächlich sehen. Von

anderen Produkten z. B. von Masse mit Länge und Zeit, gar in höheren Potenzen, wird wohl kein Mensch sich mehr eine Vorstellung in der Natur machen können, wohl aber symbolisch. Nur die Wirkungen solcher Produkte nehmen wir dann wahr, wenn dieselben zu aktiven Energien führen. Am klarsten erscheint uns die Wirkung der sogenannten Kräfte zu sein, zu denen die Bewegungsgröße, das Gewicht, die Spannung, der Druck, die Temperatur, die elektromotorische Kraft, die Lichtstärke und das chemische Potential gehören, welche aber ganz verschiedene Dimensionen haben und darum nicht untereinander vergleichbar sind. Sie haben aber das eine gemeinsam, daß sie die Ursache der Energieänderungen und damit die Ursache des Geschehens für uns sind.

Das einzig sinnlich wahrnehmbare und mit den Sinneswerkzeugen abgebbare Produkt ist die Energie $M L^2 T^{-2}$ oder $\frac{M L^2}{T^2}$.

So innerlich verschieden sie als mechanische, thermische, elektrische, strahlende und chemische Energie scheint, ist sie doch ein einziger Begriff, ein und dasselbe. Nur homogen ist sie nicht immer, indem sich das Produkt $\frac{M L^2}{T^2}$ in verschiedene zwei Faktoren zerlegen kann, der eine ist die Kraft, der andere bestimmt dann die Menge. Zerlegt, erscheint sie uns also verschieden, als mechanische Energien, als Wärme, Elektrizität, Licht und als stoffliches Wesen; als Ganzes ist es immer dasselbe, das einzige im Weltgeschehen, was die Sinne des Menschen her- und hingeben können, die Ursache und das Wesen des Lebens und des Erkennens.

Die Begründung dieser Behauptung ergibt sich zunächst aus der Tatsache, daß sich überall, wo wir etwas empfinden, Energiewandlungen vollziehen, und umgekehrt wir nichts empfinden, wo keine solchen vor sich gehen. Beispiele können zu Tausenden gefunden werden. Wir können aber noch tiefer in das Geheimnis dringen, wenn wir „uns selbst" studieren. Wir empfinden direkt vor allem nichts, was ruht, ob fern oder nah; die Bewegung, die Zeit muß alse eine Rolle spielen. Wir empfinden ferner weder die Länge noch die Masse noch die Zeit allein, wir empfinden nur Bewegungen der Masse durch die Länge gegen unsere Sinnesorgane. Wir empfinden aber auch Bewegungen nicht, wenn sie konstante Geschwindigkeiten und gleiche wie wir haben, wie z. B. die Bewegungen

unserer Erde. Die Geschwindigkeiten müssen sich also ändern, d. h. es müssen (positive oder negative) Beschleunigungen vorhanden sein, wenn wir etwas direkt empfinden sollen. Bewegungen gegen uns können aber nur in der Bewegung von Massen bestehen, oder müssen sich mindestens auf die Massen unserer Sinnesorgane übertragen. In unserer dreidimensionalen Welt müssen diese Bewegungen durch den Raum erfolgen, müssen also mit der Fläche des Querschnittes des bewegten Raumes auf uns auftreffen. Diese auftreffende Fläche, sei sie nun von einer Schallwelle oder einem Lichtstrahl oder von einer Berührung mit einer Masse herrührend, muß sich schwingend bewegen, sie muß also eine Bescheunigung haben, welche sich der Masse einer Fläche von uns (Trommelfell, Netzhaut, Haut u. s. w.) mitteilen muß. Die Empfindung muß also von dem Produkte einer Masse in eine Flächenbeschleunigung bestimmt sein. Die Fläche hat nun die Dimension L^2, die Flächengeschwindigkeit $\frac{L^2}{T}$ und die Flächenbeschleunigung $\frac{L^2}{T^2}$. Das Produkt mit der Masse ist daher $\frac{M L^2}{T^2}$ die Energie. Wir können nur für Energie empfindlich sein, für ein Gewicht zweiter Dimension, nachdem das Gewicht das Produkt ist aus der Masse in die Beschleunigung des Weges. Am geeignetsten für uns ist die schwingende Bewegung, als Licht und Schall sowie als Wärme, weil bei dieser die Geschwindigkeitsänderungen periodisch stets zu positiver und negativer Erschöpfung durch einen Maximalwert führen. Polarisierte Strahlen müssen sich naturgemäß anders verhalten wegen der geänderten Schwingungen im Querschnitte, und vielleicht kann darum die lebende Substanz spezifische Wirkungen auf polarisiertes Licht ausüben.

Damit sind wir wieder zum Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurückgeleitet worden. Wir können jetzt die Frage beantworten, ohne uns in das uferlose Gedankengebiet zu verlieren: Was ist ein Stoff? Ein Stoff ist derjenige Massenkomplex, welcher auf unsere Sinnesorgane vermöge jenes Energieinhaltes wirkt, welchen wir noch nicht besonders als mechanischen, thermischen, elektrischen oder strahlenden vergeben haben. Wir bezeichnen diesen Energieinhalt als chemischen.

Nunmehr ist aber auch die Antwort auf die Frage gegeben, wodurch der Stoff auf uns wirkt. Sobald

das stoffliche Wesen in einem eigenen Energieinhalt beruht, muß der Stoff eben auch eine eigene Kraft, als die Ursache aller chemischen Erscheinungen, besitzen, und diese Kraft nennen wir das chemische Potential, die chemische Affinität oder die chemische Verwandtschaft. In jenen Gebieten, wo keine Differenzen dieser Kraft bestehen, herrscht Ruhe, sobald aber Differenzen bestehen, tritt eine stoffliche Veränderung auf, eine Wandlung eines Stoffes in sich oder eine chemische Reaktion mehrerer Stoffe. Der Ausgleich der Kräfte geschieht selbstverständlich nur durch Energieübergänge bis zur Gleichheit der Kräfte, und das Charakteristische ist; daß solche Energiebewegungen chemischer Art immer nur mit den Massen selbst, also stets unter Stoffwanderungen vor sich gehen. Dadurch unterscheidet sich die chemische von allen anderen Energien, welche von Stoff zu Stoff, unabhängig von letzteren, wandern.

Es erübrigt sich jetzt noch die letzte Frage, welche die umfangreichste Beantwortung verlangt: Wie erscheint uns der Stoff?

Zunächst sei wiederholt, daß wir die direkten energetischen Wirkungen der Kräfte fremder Energien von unseren Beobachtungen gänzlich auszuschließen haben. Es ist also zunächst ganz davon abzusehen, daß ein Körper eine Geschwindigkeit, ein Gewicht, eine Flächenspannung, einen Druck, eine Temperatur, ein elektrisches Potentiale und eine Lichtstärke hat. Wir bezeichnen kurz die jeweilig gleichzeitig vorhandenen Werte dieser Kräfte in der unmittelbaren Umgebung, mit welchen der Stoff in Gleichgewicht steht, als die Zustände, in denen sich der Stoff befindet. Es sind aber auch die absoluten Werte der Mengenfaktoren (Kapazitäten) der fremden Energien aus der Beobachtung auszuschließen, als da sind Länge, Fläche, Raum (kurz Form und Größe), Wärmekapazität und Elektrizitätsmenge. Bei der strahlenden Energie fehlt uns dieser Begriff noch. Was dann noch auf uns wirkt, nennen wir die stofflichen Eigenschaften eines Körpers. Bevor wir auf die Betrachtung dieser eingehen, müssen wir feststellen, daß sie sich bei demselben Stoffe in vielen Fällen ändern, wenn sich die Kraftwerte der fremden Energien verändern. Die Eigenschaften eines Stoffes sind sonach häufig Funktionen der nichtchemischen Kräfte der Zustände. Wir können also stets nur dann von stofflichen Eigenschaften sprechen, wenn wir alle gleichzeitigen Zustandswerte nennen. Nach der Erfahrung genügen zu-

meist die Werte des Druckes und der Temperatur, aber nicht immer allein. Es läge nun nahe, die Nullzustände der Kräfte fremder Energien anzustreben, um die stoffliche Eigenschaft rein zu erhalten.

Dies ist aber nur bezüglich der Wärme, der Elektrizität, der kinetischen und der strahlenden Energie denkbar. Bei den potentiellen Formen der mechanischen Energien versagt diese Methode, da wir Gewichte und ähnliche Kräfte, Spannungen und Drücke nicht absolut beheben können, umsoweniger bei den letzteren beiden, wenn wir die Wärme entziehen, da die Natur sich den Versuch entgegensetzt. Wir müssen also, übrigens auch noch aus anderen Gründen, damit rechnen, daß wir Zustandswerte veränderlichster Art immer zugegen haben. Die Methode der Chemie ist damit gegeben. Wir müssen die stofflichen Eigenschaften bei möglichst verschiedenen Zuständen beobachten und aus den Beobachtungen jeder einzelnen Eigenschaft, deren Veränderlichkeit durch die einzelnen und zusammengesetzten, möglichen Kraftwerte aller fremden Energien mathematisch klarlegen. Dies ist die erste Aufgabe der allgemeinen Chemie. Die zweite Aufgabe, die gegenseitigen Beeinflussungen der verschiedenen Stoffe, wieder unter allen denkbaren Zustandskombinationen, zu erforschen, kann in diesem Vortrage, der nur vom „Stoffe an sich" handelt, nicht besprochen werden. Dieser Aufgabe sollen eben die folgenden Vorträge gerecht werden.

Unserem Thema zufolge müssen nunmehr die engeren Fragen gestellt werden: „Welches sind die Eigenschaften eines Stoffes unter bestimmten Zuständen" und „Wie verändern sich diese einzelnen Eigenschaften bei Zustandsänderungen?"

I.

Die Beobachtungen ergeben die Tatsache, daß die stofflichen Eigenschaften im allgemeinen wesentlich darin bestehen, daß die Quotienten verschiedener Faktoren (Kraft- und Mengenfaktoren) zweier voneinander verschiedener fremder Energien, welche der Stoff enthält, unter gleichen Zuständen konstante Werte besitzen. Zustandsänderungen ändern diese Werte nach bestimmten Gesetzen, unter Umständen gleichzeitig aber auch einen ganzen Komplex anderer Eigenschaften, eventuell auch alle wesentlichen. Im

letzten Falle hat sich der Stoff umwandelt (Dissoziation oder Polymerisation). Die Häufigkeit dieses Falles einesteils, besonders aber der Umstand, daß die genannten Konstanten, bei gleichen Zuständen an zahllosen Stoffproben gemessen, durchaus verschiedene Werte besitzen, beweist zunächst, daß es außerordentlich viele, vermutlich unendlich viele Stoffe gibt. Vergleicht man die genannten Quotienten der einzelnen Stoffe bei gleichen Zuständen untereinander, so lassen sich heute schon in vielen Fällen Beziehungen finden zwischen bestimmten, von der Natur des Stoffes abhängigen Gewichtsmengen desselben und diesen Quotienten bei bekannten Zuständen. Die Feststellung der Verhältniszahlen jener Gewichtsmengen aller bekannten Stoffe, welche gleiche Quotienten bei gleichen Zuständen, also eine gleiche chemische Eigenschaft bedingen, führte zum soliden Fundament der Chemie, zur Feststellung der sogenannten Molekulargewichte, Atomgewichte und Äquivalentgewichte. Aus diesen Ziffern entwickelte sich die Hypothese über die Moleküle und die Atome und deren Verkettung durch Bindungen der freien Wertigkeiten (Valenzen). Diese Hypothese hat uns bisher sehr dankenswerte Dienste geleistet zur Vereinfachung des Vorstellungsbildes eines stofflichen oder thermischen Vorganges, besonders im Vereine mit der sogenannten kinetischen Gastheorie. Es ist weder unsere Aufgabe, diese Hypothese zu kritisieren, noch sie zu verteidigen, es lohnte mangels zureichender Beweismittel derzeit die Mühe nicht. Wird sie einmal als richtig bewiesen, dann ist es sehr erfreulich, dann nehmen wir von einem geistig schon früher eroberten Gebiet tatsächlichen Besitz, fällt sie aber einmal, und man hört in neuerer Zeit verdächtig oft die Axt, dann tritt an ihre Stelle eine andere Hypothese oder keine zunächst, das Gebäude der modernen Chemie ist damit durchaus nicht untergraben. Die moderne Chemie ruht nicht auf einer Hypothese, sondern nur auf experimentell sichergestellten, unwandelbaren Tatsachen, auf den Messungen der Masse, der Länge und der Zeit. Was wir behaupten, haben wir gewogen und gemessen, nur was wir noch nicht wägen oder messen können, das bauen wir im Geiste zwar auf die Hypothese, halten es aber ängstlich getrennt von unserer soliden Ware, die der Mathematiker überprüft hat. Die andere Ware ist unser Halbprodukt, unser Vorrat an Rohware, die die

moderne Chemie noch zu bearbeiten hat. Der Kernpunkt der Atomhypothese und deren schönste Erfolge werden in dem siebenten Vortrage über Konstitution und Synthese besonders entwickelt werden. In diesem Vortrage soll die Hypothese an geeigneter Stelle nur so weit gestreift werden, als es das Verständnis der Zeichensprache der Chemiker verlangt.

Wir können nun auf die stoffkennzeichnenden Quotienten der Energiefaktoren und deren Abhängigkeit von den Zuständen im besonderen eingehen. Die bestbekannten und besterforschten Quotienten, die hervorragend stoffkennzeichnend sind, sind die Quotienten der Energie-Mengenfaktoren (Kapazitäten) durch das Gewicht (Schwerkraft der Masse). Von klassischem Werte für die Chemie sind besonders drei dieser Quotienten geworden, in welchen der Zähler die Mengenfaktoren der Volums-Energie, der Wärme und der Elektrizität bildet, also das Volumen, die Wärmekapazität und die Elektrizitätsmenge. Deren Studium hat die wichtigsten Grundgesetze der Chemie geboren.

a) Quotient: $\frac{\text{Volumen}}{\text{Gewicht}}$, das Volumen der Gewichtseinheit, der reziproke Wert des sogenannten spezifischen Gewichtes, welches als Relativzahl auch Dichte genannt wird, ist bei jedem Stoff ein anderes. Bei demselben Stoffe übrigens auch anders unter verschiedenen Zuständen, namentlich bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Im allgemeinen wirkt die Zustandsänderung stetig auf das Volumen, bei scharf bestimmten, zusammengehörigen Werten von Druck und Temperatur jedoch sprungweise bedeutend, unter ebensolchen Sprüngen im Energievorrat des Stoffes. Druck und Temperatur sind in diesen Punkten Funktionen voneinander, aber auch von der stofflichen Natur. Die Temperaturen, bei welchen solche Sprünge bei einem willkürlich gewählten äußeren Druck (1 Atm.) auftreten, nennen wir Schmelzpunkt und Siedepunkt. Sie begrenzen die Formarten, unter denen uns derselbe Stoff erscheint, die Aggregatzustände, den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand, wobei das letztere Wort, um Verwechselungen mit wirklichen Zuständen zu vermeiden, besser durch „Formart“ zu ersetzen wäre. In jedem Gebiete des Druckes verschieben sich natürlich die Grenztemperaturen der Formarten, die Schmelz- und Siedepunkte. Der erstere aber nur sehr wenig. Wächst der äußere Druck immer mehr bis schließlich zum sogenannten kritischen Druck, welchem dann die kritische Tempe-

ratur entspricht, so wird der Sprung im Volumen und dem Energievorrate immer kleiner, bis er bei den kritischen Zuständen verschwindet, die Formarten verlaufen stetig ineinander und gehorchen dann demselben Gesetze der Volumsänderung mit den Zuständen. Unterhalb der kritischen Temperatur gelten für alle Stoffe getrennte Gesetze für die Volumsänderung mit den Zuständen. Innerhalb derselben Formart verlaufen die Volums- und Energieinhaltsänderungen bei steigenden Temperaturen und äußeren Drücken zwar stetig, jedoch kennen wir heute ein einfaches Gesetz nur für die volumsempfindlichste, die gasförmige Formart, für die Gase. Dieses Gesetz besagt, daß das Volumen v mit dem äußeren Drucke p und der absoluten Temperatur T (Celsiusgradlängen von — 273° C an gezählt) in folgender Beziehung steht: $v = R \cdot \frac{T}{p}$, wobei R eine nur von den gewählten Stoffen, Stoffmengen und Einheiten abhängige Konstante ist. Diese Gleichung, welche gewöhnlich in der Form $p \cdot v = R \cdot T$ gebraucht wird, ist eine Fundamentalgleichung der modernen Chemie und heißt die Gasgleichung schlechtweg. Aus dem Gebiete der flüssigen und festen Formarten wären noch besonders hervorzuheben die eigentümlichen Verhältnisse zwischen äußerem und innerem Drucke. Der äußere Druck stellt sich nicht, wie man erwarten könnte, bei jeder Temperatur gleich mit dem inneren Drucke, sondern erst beim Siedepunkte. Unterhalb des Siedepunktes ist stets der innere Druck, der Druck von innen nach außen, der Dampfdruck, so genannt, weil mit diesem Drucke durch Lösung stets Dämpfe nach außen trotz des größeren Gegendruckes entweichen, kleiner. Erst beim Siedepunkte, also an der Grenze der flüssigen Formart, herrscht Gleichheit zwischen dem äußeren und dem Dampfdrucke. Der Dampfdruck ist also in nicht gasförmigen Formarten unterhalb des Siedepunktes unabhängig vom äußeren Drucke. Doch auch dieses Gesetz hat eine stoffliche Begründung. Er ist dennoch abhängig, wenn der äußere Druck vom gleichen Stoff in gasförmiger Formart ausgeübt wird, nur stellt sich das Gleichgewicht der stoffgleichen Drücke nur dadurch her, daß der Dampfdruck steigt, sondern dadurch, daß der äußere Druck durch Kondensation von Gasen sinkt. Darauf beruht die Verflüssigung der Gase durch Druck, welche natürlich nur unter dem kritischen Zustande möglich ist. Die Einzelnheiten dieser Erscheinung gehören in die Phasenlehre.

Noch eine stoffliche Eigenschaft ist hier zu erwähnen, welche allerdings nur parallel läuft mit der Änderung des Volumens der Gewichtseinheit mit der Temperatur, und zwar in allen Formarten, die Eigenschaft des ungleich veränderlichen Gesamt-Energieinhaltes durch die Temperatur, der bedeutende Energieaus- oder -Eintritt, z. B. gemessen im Wärmemaße beim Abkühlen oder Erwärmen. Je größer das Volumen der Gewichtseinheit wird, d. h. je weniger konzentriert, je dünner der Stoff wird, je mehr er sich dem Gaszustande nähert, desto größer wird der Energieinhalt, umgekehrt, je dichter, je konzentrierter der Stoff wird, desto kleiner wird der Energieinhalt. Jeder Übergang im Sinne: fest, flüssig, gasförmig bedingt daher Energieaufnahme von außen und umgekehrt. Natürlich gilt dasselbe für den Übergang von verdichteten in verdünnte Gase und zurück, kurz auch für Expansions- und Kondensationsarbeiten. Man kann sich dies durch Kapazitätsänderungen bei konstanter Temperatur verbildlichen, welche dann Entropie genannt werden. Besonders interessant sind die sprungweisen Energieinhaltsänderungen beim Siede- und Schmelzpunkte, die Verdampfungs- oder Kondensations- und die Schmelz- oder Erstarrungswärme. Dieselben werden natürlich beim kritischen Drucke gleich Null, müssen sich also mit dem Drucke (bezw. der damit wechselnden Temperatur) ändern, und zwar bei jedem Stoffe verschieden, weil sowohl die Energieinhalte als die kritischen Zustandswerte bei jedem Stoffe andere sind.

Kehren wir nun zurück zu den Gasen, bei denen das Volumen sich nach der Gasgleichung $v = \frac{R\,T}{p}$ ändert, so ergab die nähere Untersuchung aller Stoffe, daß das Volumen der Gewichtseinheit der Stoffe verschieden ist. Es konnte nun auch jenes Gewicht der verschiedenen Stoffe festgestellt werden, welches das gleiche Volumen einnimmt, also das spezifische Gewicht oder bei Vergleichen der Gewichte mit einem frei gewählten Gase (Luft u. s. w.) die Dampfdichte. Die Erfahrung hat nun ergeben, daß die Dampfdichten aller Stoffe in einem einfachen Verhältnisse stehen zu jenen Mengen, in welchen sich die zwei Stoffe chemisch miteinander verbinden, den sogenannten Äquivalentgewichten. Die Gewichte gleicher Dampfvolumen unter gleichen Zuständen hatten sonach eine nahe Beziehung zum Geheimnisse der sich verbindenden Stoffmengen. Man stellte also die Dampfdichtwerte zusammen, verglich sie, indem man jene des spezifisch leichtesten Gases, des Wasserstoffes, gleich zwei setzte (darum, weil man bei chemischen Pro-

zessen, wenn man 1 gewählt hätte, mit der Ziffer $\frac{1}{2}$ rechnen hätte müssen und Brüche vermieden werden sollten), und erhielt so Zahlen für alle Stoffe, welche den Gewichten jener kleinsten Teile proportional sein mußten, welche erfahrungsgemäß bei chemischen Vorgängen in Wechselwirkung traten. Diese kleinsten Teile, in welche man sich jeden Stoff zerlegbar denken muß, würden erst bei weiterer Teilung (in sogen. Atome) einen stofflichen Zerfall ergeben. Es müssen aber dann die gewonnenen Bruchstücke des Stoffes mit anderen anwesenden Stoffteilchen oder Bruchstücken desselben sofort wieder zu neuen, räumlich existenzfähigen kleinsten Teilchen zusammentreten. Darin besteht ein chemischer Prozeß. Die kleinsten räumlich existenzfähigen Teilchen irgend eines Stoffes, welche also als irgendwelche Bruchstücke nur im Momente des chemischen Prozesses, nicht aber darüber hinaus bestehen können, nannte man Moleküle.

Über die wahren Größen lassen sich mit ziemlicher Sicherheit mathematische Schlußfolgerungen aus gewissen Naturgesetzen ziehen. Die Durchmesser dieser Moleküle sind im Gaszustande 1·6 bis 15 Zehnmilliontel eines Millimeters. Wir können sie daher heute nicht sehen und werden dies voraussichtlich noch lange nicht können, darum ist alles Hypothese, was wir uns etwa über deren Formen vorstellen. Mit diesen kleinen Größen wollen wir uns also nicht befassen und bei den meßbaren verbleiben.

Das Verhältnis der Dampfdichten, Wasserstoff als 2 gesetzt, ergibt also die sogenannten Molekulargewichtszahlen oder Molekulargewichte schlechtweg.

Die halben Molekulargewichte geben dann an, um wievielmal schwerer ein gleiches Gasvolumen unter gleichen Zuständen ist als Wasserstoffgas, das sogenannte Volumgewicht. Es hat sich ergeben, daß die Molekulargewichte stets einfache Vielfache der Äquivalentgewichte sind, das Gesetz der multiplen Proportionen.

Die kleinste Menge, welche von irgend einem Stoffe in einen chemischen Prozeß treten kann, ist aber stets nur das Molekulargewicht, die größere Zahl. (Dadurch unterscheiden sich die älteren Formeln, in welchen die Äquivalentgewichte für Wasserstoff = 1 in Reaktion gestellt sind, von den modernen.) Das System der Ermittlung der Äquivalentgewichte, d. h. der tatsächlich reagierenden Mengen, ist auf den Grundsatz gebaut, daß, wenn zwei Stoffmengen mit einer dritten äquivalent sind, sie auch untereinander äquivalent sind.

Wenn die Gewichte gleicher Gasvolumen unter gleichen Zuständen sich wie die Gewichte der Moleküle verhalten, dann müssen logischerweise in gleichen Räumen gleich viele Moleküle enthalten sein.

Das ist ein weiterer Fundamentalsatz der Chemie, das Avogadrosche Gesetz. Wir wollen, wie gesagt, mit den Molekülen, die wir nicht sehen, tunlichst wenig rechnen. Darum führt die moderne Chemie eine neue Größe, die wägbar ist, ein, das Molekulargewicht in Grammen, und nennt diese Menge ein „Mol". Nehmen wir von irgend einem Stoffe ein Mol, so haben wir uns von dem spezifischen Stoffgewichte befreit, wir fassen diese bei jedem Stoffe andere Größe als eine neue Gewichtseinheit auf und sind sonach in der Lage, leichter alle, allen Stoffen gemeinsamen Gesetze zu finden, wenn wir nur mit Molen rechnen. Das erste Gesetz, das Avogadrosche, lautet neu gefaßt: Ein Mol nimmt im Gaszustande bei gleichen Zuständen den gleichen Raum ein. Bei bestimmten Zuständen also einen bestimmten, z. B. bei 0° C und 760 *mm* Barometerstand rund 22·4 *l*.

Beziehen wir die Gasgleichung auf die Menge von ein Mol, also auf gleiches Volumen, so wird die Gaskonstante R bei gleichen Zuständen für alle Stoffe gleich. Das v der Gasgleichung bedeutet stets das Volumen, in welchem ein Mol enthalten ist. Der absolute Wert der Gaskonstante R wird zwei kleine Kalorien oder 84.688 *gcm*, wenn das Volumen in cm^3 und der Druck in Grammen per cm^2 gemessen werden. Die Gasgleichung nimmt die einfachste Form $p\,v = 2\,T$ an, und das Volumen eines Gases in cm^3 bei irgend einem Drucke p in Atmosphären und irgend einer absoluten Temperatur berechnet sich aus der Gleichung: $v = 82\,\frac{T}{p}$. Ebenso berechnet sich die äußere Arbeit zur Bildung des Volumens eines Moles eines Gases bei konstantem Drucke zu $A = 2\,T$ kleine Kalorien bei jedem Drucke gleich und bei konstanter Temperatur (isotherm) zu $A = 4{\cdot}605\,T.\log\frac{v_1}{v_0}$ kleine Kalorien, wenn die Expansion vom Volumen v_0 bis zum Volumen v_1 erfolgte, zu $A = 4{\cdot}605\,T\log\frac{p_0}{p_1}$, wenn die Expansion vom Drucke p_0 zum Drucke p_1 geschah. Diese wenigen Gleichungen sind ein unschätzbarer Besitz der modernen Chemie.

* * *

Bevor wir die Beziehung des Gewichtes zum Volumen verlassen, müssen noch einige Betrachtungen darüber gemacht werden, warum diese einfachen Beziehungen in der festen und flüssigen Formart nicht gelten. Wir müssen annehmen, daß also ein Mol an sich die volumbildende Kraft bei der Temperatur T und dem Drucke p Atm. hat, von $82 \frac{T}{p} cm^3$. Vermag diese Kraft das Maximalvolumen nicht zu bilden, so kann dies nur daher kommen, daß diese Kraft eben anderwärts vergeben oder transformiert ist. Der innere Druck wirkt dann als Spannung und Kraft auf die Faktoren Fläche und Länge, kurz es treten Oberflächenspannungen und Kohäsionserscheinungen auf Kosten des Volumens auf. Der ganze Komplex der Festigkeits- und Spannungserscheinungen, der Kristallisation u. s. w. tritt hinzu als Folge der latenten volumsbildenden Kraft eines Moles. Die Zeit gestattet nicht, auf die Frage einzugehen; es seien darum nur noch wenige Momente berührt. Durch Überwindung der hemmenden Kräfte durch mechanische Mittel, Zerkleinerung, Zerteilung bis zum Staube wird die volumsbildende Kraft nicht zurückgewonnen, dagegen durch Wärmeenergiezufuhr. Es scheint sonach der Mangel an innerer Energie die Transformation der volumbildenden Kraft eines Moles zu bedingen.

Erst bei der kritischen Temperatur wird die Energiezufuhr entbehrlich, die Spannungen und Festigkeiten müssen sonach verschwinden, damit natürlich auch der sichtliche Formartunterschied.

Bei festen Körpern bewirkt hoher Druck ein Fließen. Auch der einseitige, indem sich Deformationen einstellen, es mag also die Kohäsionskraft durch Druck allein überwunden werden können, die Spannungskräfte bezwingt aber nur die Wärme, nachdem sie zunächst die Kohäsionskräfte überwunden, d. h. den Körper verflüssigt hat.

Die Änderung des spezifischen Volumens in der festen und flüssigen Formart mit der Temperatur, die Wärmeausdehnung der Stoffe ist eine vielfach gemessene, sehr verschiedenartige Eigenschaft, über die sich aber noch keine stöchiometrischen Gesetze ableiten ließen, außer daß sich manche Stoffe. wie die Metalle, regelmäßig ausdehnen, andere unregelmäßig. Die Ausdehnung ist aber immer kleiner als bei Gasen.

* * *

Wir sprachen davon, daß ein Mol ein Maximalverfahren von $\frac{82\,T}{p}$ cm^3 zu bilden vermag. Dies entspricht physikalisch tatsächlich bei allen Stoffen dem Maximum der volumbildenden Kraft, dem Streben der Entropie nach einem Maximum, chemisch aber nicht bei allen. Mit anderen Worten, es trifft zu, so lange der Stoff unverändert bleibt; es trifft nicht zu, sobald der Stoff sich zu zerlegen vermag, d. h. wenn aus jedem seiner Mole zwei oder mehrere neue Mole werden können, denn diese neuen Mole, wenn sie auch leichter sind, haben genau dieselbe volumbildende Kraft wie das schwerere ursprüngliche Mol, und ein Stoff nimmt daher den doppelten Raum bei gleichen Zuständen ein, wenn er in zwei gasförmige Mole zerfällt, den $1^1/_2$fachen, wenn zwei seiner Mole in drei neue Mole zerfallen u. s. w. Durch welche Mittel wir praktisch einen solchen Zerfall, eine Dissoziation oder in entgegengesetzter Richtung eine Mollverrichtung, eine Polymerisation, erzielen, und ob wir sie überhaupt stets direkt erzielen können, soll hier nicht erörtert werden, da es schon den Mechanismus der Stoffwandlung betrifft und in die Gleichgewichtslehre gehört. Hier handelt es sich nur um die Tatsache, daß es Stoffe gibt, deren volumsbildende Kraft beim Volumen $\frac{82\,T}{p}$ noch nicht erschöpft ist, deren Entropie noch wachsen kann, und solche Stoffe nennen wir chemische Verbindungen. Dazu gehört die überwiegende Mehrzahl aller Stoffe. In den Verbindungen ist also wieder eine gewisse volumsbildende Kraft latent festgelegt, bezw. transformiert in Bindungskräfte der einfacheren Teile des Stoffes, und ganz analog herrscht auch hier ein Mangel an Energie, der durch entropische Energiezufuhr bei einen bestimmten Zustandspunkte (Dissoziationstemperatur, Dissoziationsdruck) behoben wird, wodurch die Volumsbildung der neuen Moli möglich wird.

Damit sind wir aber bei der Frage nach jenen Stoffen angelangt, welche ihre volumsbildende Kraft tatsächlich erschöpft haben. Diese Stoffe, es sind deren heute rund 70, heißen wir Elemente oder Grundstoffe.

Es könnten diese alle auch wahre Stoffelemente sein, weil sie sich heute durch kein Mittel mehr zerlegen lassen. Ob sie es wirklich sind oder nicht, ist wohl eine höchst interessante, aber, wie man sieht, keine solche Frage, von der das Wohl und Wehe unserer bisherigen Arbeiten abhängt. Sind sie es nicht, so werden unsere Formeln geändert

werden müssen, und es wird unser Stoffschatz erweitert. Der Kurs bleibt der alte. Dafür, daß die heutigen Elemente untereinander Beziehungen haben, bietet einen Beweis das Mendelejeffsche periodische System der Elemente. Viel mehr können wir damit nicht anfangen, als höchstens die fehlenden Elemente vorhersagen und die natürlichste Ordnung der Elemente vornehmen.

Diese Elemente müssen nun natürlich in allen Molekülen einer Verbindung zu finden sein. Die Elemente verhalten sich zu den Verbindungen wie die Gasteilchen zu den flüssigen und festen Teilchen. Sie sind darin mit gebundenen Kräften und äußerlich unkenntlich enthalten. Auch Analogien mit dem Dampfdrucke ließen sich vielleicht finden. Wenn in den Molekülen einer Verbindung aus mehreren Elementen die letzteren enthalten sind, so könnten sie gewissermaßen als kondensierte Moleküle beisammen sein; es zeigt sich aber, daß man bei Untersuchung der Gewichtsverhältnisse zumeist auf die Notwendigkeit der Annahme von halben (sehr selten von viertel) Molekülen eines Elementes geführt wird. Man muß daher mit wenigen Ausnahmen die Teilbarkeit der Elementmoleküle zumeist in zwei noch kleinere, allerdings allein nicht existenzfähige Teile annehmen und nennt diese Bruchteile die Atome. Diese sind nun wirklich die kleinsten Teile, mit denen der heutige Chemiker zu rechnen in die Lage kommen kann. Die noch kleineren Teile, die jüngsten, die Elektronen, spielen scheinbar und glücklicherweise für den Stoff keine Rolle.

Das Atomgewicht als zumeist das halbe Molekulargewicht der Elemente versinnlicht sich der Chemiker samt der Natur des Elementes durch ein Buchstabenzeichen. Jedes Element erhielt ein Zeichen, mit dem untrennbar sich der Chemiker die Atomgewichtsziffer denkt, die er überall für das einmal vorhandene Zeichen einführen muß, sobald er Gewichtsrechnungen beginnt. Der Wasserstoff gelangt dadurch zum Atomgewichte 1. Sind mehrere Atome eines Elementes zu bezeichnen, so schreibt man den Faktor als Index rechts unten an das Zeichen. Das Molekül setzt sich nun aus der Summe der Atome zusammen; Summenzeichen werden aber innerhalb eines Moleküles nicht gemacht, nur gedacht.

Dadurch kommt die Formel zustande, welche immer ein Molekül vorstellt. So haben die meisten Elemente, wenn X deren Zeichen bedeutet, die Formel X_2, seltener X (Metalle) und noch seltener X_4 (Phosphor, Arsen). Die meisten Elemente sind als zweiatomig zu denken. Verbin-

dungen haben dann mehrere Elemente X, Y, Z in beliebiger Atomzahl m; n, p im Molekül, also die Formel $X_m\ Y_n\ Z_p$. Will man mehrere Moleküle desselben Stoffes andeuten, so schreibt man den Faktor voraus, ohne, wie dies algebraisch erforderlich wäre, den Ausdruck in Klammern zu setzen. Will man gleichzeitig verschiedene Moleküle andeuten, dann schreibt man das Summenzeichen.

Das Verhältnis der Anzahl der Atome, welche sich miteinander verbinden, bestimmt nun die sogenannten Wertigkeiten oder Valenzen der Elemente, die man als Bindungskrafteinheiten der Atome untereinander auffassen kann. Als Grundannahme gilt die Wertigkeit des Wasserstoffes = 1. Jenes Element, dessen Atom sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu verbinden vermag, ist zweiwertig u. s. w. Die Wertigkeit überschreitet selten die Zahl 5, und ist zu betonen, daß die meisten Elemente unter verschiedenen Zuständen mehrere Wertigkeitsstufen annehmen können.

Die Wertigkeitsverschiedenheiten bedingen nie Unterschiede zwischen Molekular- und Äquivalentgewichten. Das Äquivalentgewicht ist der Quotient Molekulargewicht durch die Wertigkeit.

Damit sollen die Betrachtungen über die wichtigste chemische Eigenschaft, das spezifische Volumen, abgeschlossen werden.

b) Quotient: $\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Gewicht}}$. Die spezifische Wärme, die Anzahl von Kalorien, welche ein Stoff zur Erwärmung der Gewichtseinheit um einen Grad braucht, ist auch bei allen Stoffen verschieden und auch mit den Zuständen, namentlich der Temperatur etwas veränderlich, wofür die Gesetze noch nicht klargestellt sind.

Führt man für jeden Stoff ein anderes Gewicht, das Atomgewicht in Grammen ein, dann erhält man für alle Elemente mit wenigen Ausnahmen ein nahezu gleiches Produkt, die sogenannte Atomwärme (Gesetz von Dulong-Petit). Das Produkt beträgt im Durchschnitte 6·5 Kalorien. Die Ausnahmen sind noch nicht erklärt. Wenn auch das Gesetz nicht scharf gültig ist, so ist es besonders darum interessant, weil es für alle Formarten gilt, und weil es sich auf die Atomgewichte bezieht, so daß die Annahme der Atome als Bruchteile der Mole eine Stütze erhält. Auch ist der Hinweis interessant, daß die Wärmekapazität bildende Kraft einer bestimmten Stoffmenge nicht so wie die volumbildende durch einen geringeren Energieinhalt wesentlich gehemmt wird. Die Ab-

weichungen des Gesetzes könnten allerdings daraufhin studiert werden. Die Molekularwärme einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmen (Koppsches Gesetz), und ähnliche Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung haben gleiche Molekularwärme (Neumannsches Gesetz).

c) Quotient: $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Gewicht}}$. Die Gewichtseinheit aller Stoffe, welche die Elektrizität in zwei Hälften, sogenannte Ionen zu spalten vermag, also die Gewichtseinheit der verschiedenen flüssigen Elektrolyte (Säuren, Basen und Salze) braucht eine bei allen Stoffen verschiedene Elektrizitätsmenge (Coulombzahl). Die Äquivalentgewichte in Grammen, also ein Mol-, bezw. ein Iongewicht in Grammen dividiert durch die Wertigkeiten, mit denen die Ionen gebunden waren (zumeist die Wertigkeit des höherwertigen Ions), brauchen stets dieselbe Elektrizitätsmenge von 96.537 Coulomb, z. B. 1 *g H*, 35·5 *g Cl*, $\frac{65}{2}$ *g Zn*, $\frac{Cu\,S\,O_4}{2}$ *g* u. s. w. (Faradaysches Gesetz). Dieses Getetz ist das Grundgesetz der Elektrochemie, hat aber auch für die reine Chemie als exakte stöchiometrische Beziehung und wegen der Gewinnung des Wertigkeitsbegriffes und dessen Erklärung als Folge der Ladungseinheiten der Ionen hohe Bedeutung.

II.

Diese drei Quotienten bedeuten die wichtigsten stofflichen Eigenschaften, und die drei aus ihnen abgeleiteten verwandten Gesetze von Avogadro, Dulong-Petit und Faraday bilden das Fundament der modernen Chemie.

Die stofflichen Eigenschaften bestehen aber weiter noch darin, daß auch die Quotienten der beiden eigenen Faktoren einer fremden Energieart bei gleichen Zuständen konstante Werte annehmen, durch die sich Stoffe unterscheiden. Auch diese Werte sind Funktionen der Zustände, und in einigen Energiegebieten zeigen die Stoffe proportionale Werte dieser Quotienten. Wir nennen die Quotienten: $\frac{\text{Kraft}}{\text{Mengenfaktor}}$ bei den meisten Energien im Sinne des Ohmschen Gesetzes Widerstände, die reziproken Werte Leitfähigkeiten, sofern sie sich auf Energiebewegungen durch den Stoff oder auf denselben beziehen. Auffallend sind die Proportionalität zwischen der thermischen und der

elektrischen Leitfähigkeit und deren hohe Werte bei Metallen. Auch der Widerstand gegen die Beweglichkeit, die innere Reibung gehört hieher, die durch die Masse und die Zustände bestimmt ist.

* * *

Vergleicht man nun die beiden ersten Gruppen der stofflichen Eigenschaften, die beiden Quotienten, so ergibt sich der weitere interessante und vielversprechende Schluß: Wenn der Stoff sich uns einerseits durch das Verhältnis zwischen einem Mengenfaktor und dem Gewichte und andererseits durch das Verhältnis zwischen dem Mengenfaktor und seiner zugehörigen Kraft (Leitfähigkeit oder statisch: Fassungsvermögen) äußert, so dürften dies nur Zerlegungen sein eines anderen Quotienten, des Quotienten: $\frac{\text{Gewicht}}{\text{beliebige Kraft}}$, d. h. des Quotienten der einzigen konstanten Kraft auf unserer Erde (soweit sie nämlich so betrachtet werden kann im Bereiche unserer Atmosphäre und unter Vernachlässigung der geographischen Breitenunterschiede), der Schwerkraft, zu den übrigen, von unserem Erdball unabhängigen, irdisch veränderlichen Kräften. Damit ist die Frage beantwortet, was ist der Stoff? Der Stoff ist der Vermittler zwischen diesen Kräften, er bindet die freien Kräfte an die irdische Kraft durch eine starre Bedingung, welcher alle Umsetzung der Energien, alles Arbeiten, alles Geschehen auf der Erde unterworfen ist. Allerdings nur auf der Erde. Unter dem Einflusse anderer Gravitationen auf anderen Weltkörpern werden dieselben freien Energien eine andere starre Bedingung ihrer Umwandlung, einen anderen Stoff finden. Und in den Grenzgebieten, wo das Gewicht sehr klein wird, werden eben die stofflichen Eigenschaften der Masse fast verschwunden sein, die Masse wird schließlich lediglich zum Dimensionsbegriff. Durch den Weltraum verkehrt allein die strahlende Energie und belebt die edelsten Sinnesorgane der organischen Lebewesen. Wie muß die Hypothese sagen. Wir haben vergeblich bei dieser Energie nach einem Mengenfaktor, einem entropischen Werte, gesucht.

Es scheint eben keinen zu geben. Ich vermute, daß der Mengenfaktor die Dimension einer reinen Zahl hat und darum die Lichtkraft u. s. w. die Dimension einer Energie selbst. Es ist dies nicht absurd, da dann die strahlende Energie einfach nur die reziproken Faktoren der Wärme hätte, bei der die Kraft, die Temperatur eine reine Zahl ist. Wenn aber die Energie selbst Kraft ist, dann erhält diese die denkbarst freieste Form, was ja mit den

Tatsachen übereinstimmt. Der Ausgleich erfolgt bis zum mittleren Energieinhalte, und die Entstehung aus anderen Energien ist dissipatif.

Allerdings bedingt die freie räumliche Ausstrahlung die Abnahme der Energiedichte mit der Entfernung im Verhältnisse der Oberflächen von Kugelschalen, also eine quadratische Abnahme. Ich habe diese eigene Hypothese hier eingeschaltet, um zu den weiteren stofflichen Eigenschaften eigener Art zu gelangen.

III.

Eine der uns auffallendsten stofflichen Eigenschaften wird durch die ungleichen Veränderungen der energetischen Strahlen teils in ihrer Qualität und Quantität, teils in ihrer Richtung und Schwingungsebene, durch ihr Auftreffen auf Stoffe und beim Durchgange durch diese bedingt. Hiezu gehören Farbe, Glanz, Pelluziditat. Brechungsvermögen, Spektren, optische Aktivität, Lichtpolarisation, Radioaktivität, Magnetismus, Diathermanität u. s. w.

Auch hier spielen die Stoffe die Vermittler zwischen der freien Kraft, in dem Falle zwischen der freien Energie und der Schwerkraft. Beziehungen stöchiometrischer Art müssen also auch bei diesen Eigenschaften bestehen. Manche sind schon erforscht, wenn auch nur in Umrissen. Die Zukunft der modernen Chemie hat aber hier noch ein reiches Feld vor sich.

IV.

Damit sind eigentlich alle chemischen Eigenschaften eines Stoffes besprochen. Die Erscheinungen mit mehreren Stoffen gehören in die folgenden Vorträge. Man kann aber unter die Eigenschaften eines Stoffes auch noch jene zählen, bei denen der Nachbarstoff keine chemische Rolle spielt, wohl aber eine physikalische. Die benachbarten, räumlich begrenzten Gebiete nennt man Phasen. Solcher gibt es eine gasförmige, weil alle Gase mischbar sind, mehrere flüssige, wenn nicht mischbare Flüssigkeiten, z. B. Öl und Wasser, übereinander stehen, und beliebig viele feste Phasen nebeneinander. Jeder Stoff muß eine räumliche Grenze haben, dort beginnt also die Nachbarphase. Bei reinen Stoffen ist es die Luft.

Betrachtet man nun einen Raum, welchen gleichzeitig mehrere Stoffe erfüllen, so nennt man dessen Gesamstoffmasse eine Mischung im weitesten Sinne des Wortes. Dieselbe kann beliebig innig sein und kann alle Formarten

enthalten. Gewöhnlich versteht man unter dem Namen aber nur die innigeren Vermengungen fester und flüssiger Stoffe, ohne Rücksicht auf die Gasphase. Gase sind immer gemischt im Gleichgewichte.

Solche gemischte, also sich berührende Stoffe stellen sich allgemein mit ihren Kräften ins Gleichgewicht. Dabei dringen die Stoffe ineinander ein. Diese Fähigkeit eines Stoffes, in eine fremde Stoffphase einzudringen, nennt man seine Löslichkeit, die physikalisch durchdrungene Fremdphase vor dem Eindringen eines anderen Stoffes das Lösungsmittel, nach demselben eine Lösung dieses Stoffes in diesem Mittel.

Wir kennen Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten und umgekehrt, Lösungen flüssiger in nicht mischbaren flüssigen Körpern, Lösungen von Gasen in festen und flüssigen Körpern (Absorptionen), Lösungen von flüssigen Körpern in Gasen (Dämpfe) und endlich auch vielleicht Lösungen fester in festen Körpern und fester Körper in Gasen. Die Löslichkeit ist bedingt durch einen sogenannten Lösungsdruck, welcher eine ähnliche stoffliche Rolle spielt wie der Dampfdruck. Er hat bei gleichen Zuständen für jeden Stoff einen anderen Wert und wächst im allgemeinen mit der Temperatur bis zu einem Maximum dieser, dem Siedepunkte der Lösung, welcher für jedes Mol eines gelösten Körpers im gleichen Volumen Lösungsmittel um den gleichen Betrag höher ist als der Siedepunkt des Lösungsmittels. Natürlich ist dann der Dampfdruck der Lösung kleiner als der des Mittels. Das Gleiche gilt für den Gefrierpunkt der Lösung. Auch dieser Punkt des Mittels wird für jedes gelöste Mol im gleichen Volumen um den gleichen Betrag erniedrigt. Die Messungen der Siedepunktserhöhungen, Dampfdruckerniedrigungen und Gefrierpunktserniedrigungen bieten daher bequeme Molekulargewichtsbestimmungsmethoden.

Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur nach der Formel: $\frac{\delta \ln C}{\delta T} = \frac{\lambda}{R T^2}$. wobei unter C die Konzentration der Lösung, d. h. die Anzahl der gelösten Mole im Liter Lösungsmittel gemeint ist, also das molekulare Volumgewicht des gelösten Körpers im fremden Mittel. Unter λ ist hier die Lösungswärme bei konstantem Volumen verstanden, und R und T sind die Größen aus der Gasgleichung für 1 Mol.

Vergleicht man damit die Formel von Clapeyron für die Änderung des Dampfdruckes p mit der Temperatur $\frac{\delta l n p}{\delta T} = \frac{\lambda}{R T^2}$, wobei λ die Verdampfungswärme bedeutet, so sieht man die volle Ähnlichkeit der Lösung mit der Verdampfung. Das van 'tHoff-Gesetz lautet auch: Die Lösung ist eine Verdampfung des gelösten Körpers in das Volumen des Lösungsmittels. Die Lösung folgt der Gasgleichung, wenn man unter p den sogenannten osmotischen Druck versteht, den jeder gelöste Körper im Innern des Lösungsmittels ausübt. Nach außen wird dieser, der Konzentration direkt proportionale Druck nicht wahrgenommen. Der Binnendruck des Lösungsmittels hält ihm das Gleichgewicht. Versteht man unter v das Volumen, welches 1 Mol gelöst enthält, dann ist $p \cdot v = 2\,T$ wie bei Gasen, und 1 Mol in 82 T cm^3 gelöst hat den osmotischen Druck von 1 Atmosphäre. In $\frac{82\,T}{p}$ cm^3 gelöst, hat dann 1 Mol den Druck von p-Atmosphären. 1 Mol pro Liter gibt z. B. bei 0^0 und 760 *mm* den osmotischen Druck von 22·4 Atm., 1 Mol pro 22·4 *l* den Druck von 1 Atm. wie bei Gasen. Das Maximum der Löslichkeit für die herrschende Temperatur bedingt den Zustand der Sättigung der Lösung, entsprechend den gesättigten Dämpfen.

Auch bei der isothermen Lösung wird der Energieinhalt entropisch vermehrt, es tritt die Lösungswärme ein. Dieser Eintritt erfolgt auch adiabatisch aus der freien Wärme des Mittels, wodurch sich das Mittel abkühlt (Kältemischungen). Die Lösungswärme entspricht der Verdampfungswärme bei der Verdampfung durch Druckverminderung der Gasphase.

Es hat sich nun herausgestellt, daß das van 'tHoffsche Gesetz ungenau ist bei allen Elektrolyten (Säuren, Basen und Salzen). Die Ursache klärte Arrhenius durch die elektrolytische Dissoziation auf. Ein Bruchteil aller gelösten Mole dieser Elektrolyten zerfällt bei der Lösung in zwei entgegengesetzt elektrisch geladene Hälften, sogenannte Ionen (Kation + und Anion −). Dazu wird eine gewisse Ionisierungswärme mehr gebraucht als bei der Lösung von indifferenten Stoffen. Dieser Bruchteil heißt der Aktivitätskoeffizient und gibt den Dissoziationsgrad an. Dieser Bruchteil wächst mit der Verdünnung bis zum Werte 1 und ist der moleku-

laren elektrischen Leitfähigkeit proportional, welche als Maß des Dissoziationsgrades dienen kann und bei unendlicher Verdünnung ein Maximum erreicht. Auf der elektrolytischen Dissoziation beruht sonach überhaupt die Leitfähigkeit der Lösungen, derart, daß hochkonzentrierte Lösungen den Strom fast nicht leiten, wie das Wasser, welches als solches nicht dissoziert. Die Ionen des Wassers $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ kommen getrennt aber doch vor, und zwar bedingt das positiv geladene Wasserstoffion den Charakter der Säuren, das negativ geladene *OH*-Ion den Charakter der Basen. Je höher die Konzentration der *H*-Ionen, desto stärker die Säure, je höher jene der *OH*-Ionen, desto stärker (laugenhafter) die Base. Sowie aber die in Säuren und Basen getrennt vorkommenden Wasserionen zusammenkommen, vereinigen sie sich unter Entladung zu neutralem Wasser. Die elektrische Ladung tritt als Neutralisationswärme aus. Darum zerstören sich Säuren und Basen gegenseitig unter Bildung jener Elektrolyte, welche die Ionen des Wassers nicht enthalten, der neutralen Salze.

Für jedes Ionengewicht in Grammen und jede Wertigkeitseinheit des Ions beträgt die elektrische Ladung 96.537 Coulomb. Dadurch ist das Faradaysche Gesetz begründet. Durch Einführung eines Faktors i in die Gasgleichung, welcher angibt, wie viele Mole aus einem undissozierten entstanden waren, läßt sich die Gasgleichung in der Form $p \,.\, v = i \,.\, R\,T$ auch für Elektrolyte anwenden*). Damit wäre in flüchtiger Weise auch die Frage beantwortet, wie uns der Stoff erscheint. Nunmehr schließt sich daran in den weiteren Vorträgen die Frage, wie verhält sich der Stoff zum Stoff chemisch?

---

*) Bezeichnet man mit α den Dissoziationsgrad, den Bruchteil der zerfallenen Mole und mit n die Anzahl der Ionen, in die ein Molekül zerfiel, so gilt $p \,.\, v = [1 + (n - 1)\,\alpha]\, R\,T$ oder $i = 1 + (n - 1)\,\alpha$. Bei Nichtelektrolyten wird $i = 1$, und es gilt die unveränderte Gasgleichung.

Das chemische Gleichgewicht.

Vortrag, gehalten am 23. Jänner 1905 von Professor **Hans Freiherr Jüptner v. Jonstorff.**

Bevor ich an die Aufgabe schreite, im diesjährigen Vorlesungszyklus jenen Teil der physikalischen Chemie zu besprechen, welcher sich mit dem chemischen Gleichgewichte beschäftigt, muß ich Sie, aber auch die übrigen an diesem Zyklus beteiligten Vortragenden um Entschuldigung bitten, wenn ich hin und wieder vorgreifend andere, erst später zu besprechende Gebiete, namentlich jene der chemischen Kinetik und Energetik heranziehe.

Ist ein derartiges Übergreifen schon an und für sich bei einem Vorlesungszyklus schwer zu vermeiden, der — wie der unsere — nicht von einem einzelnen gehalten wird, so ist dies ganz unmöglich, wenn es sich, wie hier, darum handelt, in jedem dieser Vorträge ein zwar gedrängtes, aber in sich abgerundetes Bild des zu behandelnden Themas zu geben.

Wir haben es in diesem und den nächsten Vorträgen mit der chemischen Einwirkung verschiedener Körper aufeinander zu tun.

Bringen wir eine Lösung von Silbernitrat und Kaliumferrooxalat zusammen, so entsteht ein Niederschlag von metallischem Silber. Filtrieren wir die Flüssigkeit von dem metallischen Silberniederschlage ab und versetzen dieselbe mit Chlornatriumlösung, so entsteht kein Niederschlag von Chlorsilber, was beweist, daß das Silber durch Kaliumferrooxalat vollständig ausgefällt wurde. Derartige bis zu Ende verlaufende Reaktionen nennt man vollständige.

Versetzen wir nun unsere Silbernitratlösung mit Eisenvitriol, so entsteht gleichfalls ein Niederschlag von metallischem Silber. Filtrieren wir auch diesen ab und versetzen das Filtrat mit Kochsalzlösung, so entsteht sofort der bekannte weiße, käsige Niederschlag von Chlorsilber. — Sie sehen hieraus, daß hier das Silber nicht vollständig

ausgefällt wurde, daß wir es also hier mit einer unvollständigen Reaktion zu tun haben.

Um die Ursache dieser Unvollständigkeit zu ergründen, wollen wir eine andere Reaktion in Betracht ziehen.

Leiten wir über glühendes Eisen Wasserdampf, so entsteht Eisenoxyduloxyd und Wasserstoffgas:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Leiten wir umgekehrt bei der nämlichen Temperatur über glühendes Eisenoxyduloxyd Wasserstoffgas, so entsteht metallisches Eisen und Wasserdampf:

$$Fe_3O_4 + 4\,H_2 = 3\,Fe + 4\,H_2O.$$

Wir haben es hier mit einer sogenannten umkehrbaren Reaktion zu tun, d. i. mit einer Reaktion, die je nach Umständen einmal in einem, das andere Mal in entgegengesetztem Sinne verläuft, was man dadurch zum Ausdrucke bringen kann, daß man nach van 't Hoffs Vorschlag in der Reaktionsgleichung das Gleichheitszeichen durch zwei gegeneinander gerichtete Pfeile ersetzt:

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Auf den ersten Blick könnte man in diesen beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen einen Widerspruch zu finden glauben, weil es uns unwahrscheinlich vorkommt, daß unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Druck einmal die eine, ein anderes Mal aber die entgegengesetzte Reaktion stattfinden könne.

Stellt man diese Versuche jedoch in der Weise an, daß man eine recht lange, mit Eisenoxyduloxyd, bezw. mit Eisen gefüllte Röhre verwendet und den Wasserstoff, bezw. den Wasserdampf recht langsam darüber leitet, und trägt man hiebei Sorge, daß bei beiden Versuchen die gleiche Temperatur eingehalten werde, so findet man, daß das aus der glühenden Röhre strömende Gasgemenge in beiden Fällen genau die gleiche Zusammensetzung besitzt, daß also mit anderen Worten das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Wasserdampf in beiden Fällen genau das nämliche ist.

Es wird also in einem Falle nicht aller Wasserdampf zerlegt, im anderen aber nicht aller Wasserstoff oxydiert, d. h. beide Reaktionen sind unvollständig.

Man könnte nun glauben, daß diese beiden Reaktionen nur deshalb unvollständig geblieben seien, weil der Gasstrom nicht lange genug mit dem glühenden Rohrinhalte in

Berührung geblieben sei, um die Reaktion zu Ende führen zu können.

Wiederholen wir aber unseren Versuch unter ganz den gleichen Umständen mit doppelt oder dreimal so langen Röhren, so finden wir, daß das ausströmende Gas wieder dieselbe Zusammensetzung besitzt wie in den vorigen Fällen. Wir haben es also hier tatsächlich mit unvollständig verlaufenden Reaktionen zu tun.

Überblicken wir nochmals alle unsere Versuchsergebnisse, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

Leitet man Wasserdampf über glühendes Eisen, so wird ersterer nur so lange zerlegt, bis ein bestimmtes Verhältnis zwischen Wasserstoff und Wasserdampf erreicht ist. Umgekehrt wird beim Überleiten von Wasserstoff über glühendes Eisenoxyduloxyd auch der Wasserstoff nur so lange oxydiert, bis das nämliche Verhältnis erreicht ist.

Leiten wir schließlich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Wasserdampf, dessen Zusammensetzung dem eben ermittelten Verhältnisse entspricht, bei der nämlichen Temperatur wie früher über metallisches Eisen oder über Eisenoxyduloxyd, so tritt überhaupt keine Veränderung ein. Die Zusammensetzung des Gasgemenges bleibt ungeändert, und es wird weder Eisen oxydiert noch Eisenoxyduloxyd reduziert.

Gerade dieser letztere Versuch bietet uns den Schlüssel zu diesen anfangs so rätselhaften Erscheinungen. Sie lassen sich nämlich in der Weise erklären, daß die Zerlegung des Wassers und die Oxydation des Eisens sowohl als die Verbrennung des Wasserstoffes und die Reduktion des Eisens nebeneinander gleichzeitig stattfinden, und daß sich zwischen diesen beiden Vorgängen schließlich ein Gleichgewicht herstellt.

Dieses Gleichgewicht wird aber offenbar dann eintreten müssen, wenn in derselben Zeit durch die eine Reaktion eben so viel Wasserstoff oxydiert wird, als die zweite aus dem zerlegten Wasserdampfe frei macht, d. h., wenn die beiden entgegengesetzten Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen.

Diese eben gewonnene Erklärung für das Auftreten unvollständiger Reaktionen gibt uns aber auch die Möglichkeit, in einfachster Weise das Gesetz zu ermitteln, das für das chemische Gleichgewicht bei einer bestimmten konstanten Temperatur, also für das sogenannte isotherme Gleichgewicht gilt. (Von der

allerdings strengeren thermodynamischen Ableitung wollen wir hier absehen.)*)

Die Geschwindigkeit, mit welcher eine Reaktion verläuft (die Reaktionsgeschwindigkeit), wird einerseits von der Natur der reagierenden Stoffe abhängen, andererseits aber umso größer sein müssen, je öfter die Moleküle der reagierenden Stoffe in der Zeiteinheit zusammentreffen, da ja eine Reaktion zwischen zwei oder mehreren Molekülen offenbar nur dann eintreten kann, wenn sich die betreffenden Moleküle unmittelbar berühren oder doch mindestens einander sehr nahe befinden.

Für dieselben reagierenden Stoffe wird also die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl dieser Zusammenstöße proportional sein.

Diese Zusammenstöße der reagierenden Moleküle werden sich aber umso häufiger ereignen:

1. Je mehr Moleküle in der Volumseinheit vorhanden sind, oder, wie man auch sagt, je größer die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind. (Hiebei versteht man unter Konzentration die in der Volumseinheit enthaltene Anzahl von Grammolekülen eines Stoffes.)**)

2. Je schneller sich diese Moleküle bewegen d. h. bei je höherer Temperatur die Reaktion erfolgt.

Da es sich in unserem Falle des isothermen Gleichgewichtes nur um dieselben aufeinander reagierenden Körper und um eine bestimmte, d. i. unveränderliche Reaktionstemperatur handelt, kommt für uns nur die Konzentration der reagierenden Stoffe in Betracht.

Haben wir es beispielsweise mit einer Reaktion zu tun, bei welcher nur je ein Molekül der reagierenden Stoffe in Aktion tritt, z. B. mit der Reaktion

$$J_2 + H_2 \rightleftarrows 2\,H\,J,$$

und bezeichnen wir die Konzentrationen von Jod und Wasserstoff mit C_{J_2} und C_{H_2}, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar dem Produkte der Konzentrationen proportional sein müssen, und wir können schreiben

$$v = k \,.\, C_{J_2} \,.\, C_{H_2}.$$

---

*) Die thermodynamische Ableitung beruht ihrem Wesen nach auf der Brechung der Arbeit, welche eine isotherm und reversibel verlaufender chemischer Vorgang leisten kann.

**) 1 Mol oder Grammolekül entspricht dem Molekulargewichte des betreffenden Stoffes in Grammen.

In dieser Gleichung stellt k einen für jede Reaktion bei gegebener Reaktionstemperatur konstanten Faktor dar, den man Geschwindigkeits-Koeffizienten genannt hat. Seine physikalische Bedeutung werden die Herren in einem anderen Vortrage kennen lernen.

Das Gleiche gilt für Reaktionen, an denen mehr als zwei verschiedene Körper mit je einem Moleküle beteiligt sind, z. B. für die Neutralisation einer stark dissoziierten Säure mit einer ebensolchen Base. Sind dieselben — wie dies in verdünnten Lösungen sehr annähernd der Fall ist — vollständig in ihre Ionen zerfallen, so müssen wir letztere, da sie ja selbständige physikalische Individuen darstellen, als Moleküle auffassen und haben dann beispielsweise

$$\overset{+}{\mathrm{H}} + \overset{-}{\mathrm{Cl}} + \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{OH}} = \mathrm{H_2O} + \overset{-}{\mathrm{Cl}} + \overset{+}{\mathrm{Na}}.$$

Hieraus ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k \,.\, C_{\underset{H}{+}} \,.\, C_{\underset{Cl}{-}} \,.\, C_{\underset{Na}{+}} \,.\, C_{\underset{OH}{-}} \,.$$

In allen diesen Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem Produkte der Konzentrationen multipliziert mit dem Geschwindigkeits-Koeffizienten.

Gehen wir nun zu Reaktionen über, bei denen einer oder mehrere der reagierendeu Stoffe mit mehr als einem Moleküle beteiligt sind, und betrachten beispielsweise die Reaktion

$$2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{H_2O},$$

so haben wir hier ganz genau denselben Fall wie früher, nur daß hier ein Molekül Sauerstoff mit zwei Molekülen Wasserstoff zusammentreffen muß, wenn die Reaktion erfolgen soll. Wir haben also jetzt

$$\begin{aligned} v &= k \,.\, C_{H_2} \,.\, C_{H_2} \,.\, C_{O_2} \\ &= k\,(C_{H_2})^2 \,.\, C_{O_2}. \end{aligned}$$

Es kommt somit im Produkte der Konzentrationen jeder reagierende Stoff so oftmal vor, als die Zahl seiner in der Reaktionsgleichung erscheinenden Moleküle beträgt. Wir haben also ganz allgemein für die Reaktion

$$n_1 A_1 + n_1' A_1' + n_1'' A_1'' + \ldots = n_2 A_2 + n_2' A_2' + n_2'' A_2'' + \ldots$$

die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der von links nach rechts gelesenen Gleichung

$$v_1 = k_1\,(C_{A_1})^{n_1} \,.\, (C_{A_1'})^{n_1'} \,.\, (C_{A_1''})^{n_1''} \ldots .$$

Betrachten wir die entgegengesetzte Reaktion, also einen Reaktionsverlauf im Sinne der von rechts nach links gelesenen Gleichung, so haben wir für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck

$$v_2 = k_2 (C_{A_2})^{n_2} \cdot (C_{A_2'})^{n_2'} \cdot (C_{A_2''})^{n_2''} \ldots .$$

Haben wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun, so tritt — wie wir früher gesehen haben — das Gleichgewicht dann ein, wenn beide entgegengesetzte Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, wenn also $v_1 = v_2$ oder

$$k_2 (C_{A_2})^{n_2} (C_{A_2'})^{n_2'} \ldots = k_1 (C_{A_1})^{n_1} (C_{A_1'})^{n_1'} \ldots$$

wird. Hieraus folgt aber

$$\frac{(C_{A_2})^{n_2} \cdot (C_{A_2'})^{n_2'} \ldots}{(C_{A_1})^{n_1} \cdot (C_{A_1'})^{n_1'} \ldots} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad \ldots \quad 1).$$

Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung umso vollständiger, je größer K wird.

Diese Gleichung stellt das Gesetz des isothermen Gleichgewichtes für eine bestimmte Temperatur oder, wie man es auch genannt hat, das Massengesetz dar. Da die Geschwindigkeits-Koeffizienten k_1 und k_2 für eine gegebene Temperatur konstante Größen sind, muß auch ihr Quotient K eine solche sein; man hat sie als Gleichgewichtskonstante oder als Konstante des Massengesetzes bezeichnet. Die Potenzen der Konzentrationen hingegen hat man aktive Massen genannt.

Bei der früher erwähnten Reaktion

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$$

wird

$$K = \frac{(C_{HJ})^2}{(C_{H_2}) \cdot (C_{J_2})}.$$

Haben wir ursprünglich äquivalente Mengen von Joddampf und Wasserstoffgas zusammengebracht, waren also die Anfangskonzentrationen dieser beiden Körper gleich, so müssen auch nach eingetretenem Gleichgewichte äquivalente Mengen dieser Stoffe zurückbleiben. Es muß somit $C_{H_2} = C_{J_2}$ sein, und wir können für diesen Fall schreiben

$$\left(\frac{C_{HJ}}{C_{H_2}}\right)^2 = \left(\frac{C_{HJ}}{C_{J_2}}\right)^2 = K$$

oder

$$\frac{C_{HJ}}{C_{H_2}} = \frac{C_{HJ}}{C_{J_2}} = \sqrt{K}.$$

Aus dem Werte von K läßt sich somit die dem Gleichgewichte entsprechende Zusammensetzung berechnen.

Fügen wir nun dem im Gleichgewichte befindlichen System überschüssigen Wasserstoff hinzu, so wird das Gleichgewicht gestört. Um dasselbe wiederherzustellen, wird sich ein Teil des zugesetzten Wasserstoffes mit dem vorhandenen Jod verbinden müssen, und zwar so lange, bis das neue Konzentrationsverhältnis wieder gleich K geworden ist.

Es wäre leicht, die hiebei eintretenden Konzentrationsänderungen zu berechnen, doch wollen wir uns hier mit der qualitativen Erkenntnis genügen lassen, daß jedes im Gleichgewicht befindliche System durch Hinzufügung eines seiner Bestandteile eine Veränderung in dem Sinne erleidet, daß ein Teil des zugesetzten Stoffes verschwindet, und umgekehrt, daß jener Stoff, den man dem Systeme entzieht, wieder gebildet wird.

Hieraus ergibt sich ferner der wichtige Satz, daß umkehrbare Reaktionen unter sonst gleichen Umständen am wenigsten vollständig verlaufen, wenn man sie in den durch die Reaktionsgleichung gegebenen Mengenverhältnissen zusammenbringt. Andererseits wird die Reaktion umso vollständiger werden, in je größerem Überschusse einer der regierenden Stoffe vorhanden ist. Diese Erkenntnis hat beispielsweise für das Schwefelsäure-Kontaktverfahren große Bedeutung gewonnen, indem man nicht nur von der Anwendung äquivalenter Mengen von SO_2 und O_2 (wie Cl. Winkler ursprünglich vorschlug) abging, sondern sogar die Gase der Kiesröstofen (die etwa 6 Vol. % SO_2 enthalten) in vorteilhafter Weise noch mit Luft verdünnte,

In ebenso einfacher Weise gelangen wir zu einem zweiten qualitativen Gesetze. Der Schwefelsäure-Kontaktprozeß verläuft nach der Gleichung

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3,$$

und wir haben daher für das Gleichgewicht

$$\frac{(C_{SO_3})^2}{(C_{SO_2})^2 \cdot C_{O_2}} = K.$$

Vergrößern wir nun, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, die Konzentrationen der schwefligen Säure und des Sauerstoffes gleichmäßig (was wir einfach erreichen können, wenn wir den Druck, unter welchem sich das Gasgemenge befindet, steigern), so wird das Gleichgewicht

gestört. Um es wieder herzustellen, wird sich SO_2 mit O zu SO_3 verbinden müssen, und zwar so lange, bis das Verhältnis der aktiven Massen wieder gleich K geworden. Verringern wir hingegen den Druck, so wird das Umgekehrte eintreten, d. h. es wird SO_3 in SO_2 und Sauerstoff zerfallen müssen. Hieraus ergibt sich zunächst, daß das Kontaktverfahren umso günstigere Resultate ergeben wird, unter je höherem Drucke wir arbeiten.

Nach der Reaktionsgleichung

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

entstehen aus zwei Molekülen SO_2 und einem Molekül O_2 (also zusammen aus drei Molekülen) nur zwei Moleküle SO_3. Erfolgt also die Reaktion bei konstantem Drucke, so entstehen — vollständige Umwandlung vorausgesetzt — aus drei Gasvolumen zwei; erfolgt sie hingegen bei konstantem Volum, so ist sie von einer Druckverminderung begleitet, während die entgegengesetzte Reaktion, der Zerfall von SO_3, einer Drucksteigerung entspricht.

Erhöhung des Druckes begünstigt aber, wie wir gesehen haben, die Bildung von SO_3, die ihrerseits eine Druckverminderung hervorruft, während Verminderung des Druckes den Zerfall von SO_3, der ja mit einer Drucksteigerung verbunden ist, bewirkt. Dies führt zu dem allgemein gültigen Satze: Durch Änderung des Druckes wird das Gleichgewicht eines Systemes in jenem Sinne verschoben, welcher eine entgegengesetzte Druckänderung bewirkt.

Wir haben bisher die Gesetze kennen gelernt, welche das chemische Gleichgewicht bei gegebener konstanter Temperatur beherrschen, und es bleibt somit noch zu untersuchen, in welcher Weise sich das Gleichgewicht mit der Temperatur ändert.

Vollzieht sich in einem Körpersysteme eine chemische Reaktion unter Wärmeentwicklung, so wird dadurch die Temperatur des Systems erhöht werden. Soll diese jedoch konstant bleiben, so muß man dem Systeme Wärme entziehen, d. h. man muß es abkühlen. Vollzieht sich hingegen die Reaktion unter Wärmebindung, so erfährt das System eine Abkühlung, und man muß ihm daher, wenn die Temperatur konstant erhalten werden soll, von außen Wärme zuführen, d. h. seine Temperatur erhöhen. Ist nun bei einer bestimmten Temperatur Gleichgewicht eingetreten, und erhöhen wir die Temperatur, so wird das Gleichgewicht eine Verschiebung erleiden, d. h. es wird von den beiden ent-

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

gegengesetzt verlaufenden Reaktionen jene eintreten müssen, bei welcher Wärme gebunden wird, welche also eine Abkühlung des Systemes zu bewirken strebt. Erniedrigen wir hingegen die Temperatur des Systemes, so wird der entgegengesetzte Vorgang eintreten.

Wir kommen somit zu dem, den beiden früher entwickelten ganz analogen Gesetze: Durch Änderung der Temperatur wird das Gleichgewicht eines Systemes in jenem Sinne verschoben, welcher eine entgegengesetzte Temperaturänderung bewirkt.

So verläuft die Reaktion

$$2\,S\,O_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,S\,O_3 + 22.600 \text{ Kal.}$$

bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. Erhöht man daher die Temperatur des Systemes, so wird ein Teil des bereits gebildeten $S\,O_3$ wieder in $S\,O_2$ und O_2 zerfallen; verringert man dieselbe, so wird umgekehrt aus noch vorhandenem $S\,O_2$ und O_2 noch neues $S\,O_3$ gebildet werden.

Die Menge des gebildeten $S\,O_3$ wird also mit steigender Temperatur ab-, mit sinkender aber zunehmen.

Die Reaktion

$$2\,C\,O_2 = 2\,C\,O + O_2 - 68.000 \text{ Kal.}$$

verläuft unter Wärmebindung. Mit steigender Temperatur wird somit der Zerfall (die „Dissoziation") der Kohlensäure zunehmen.

Von der Entwicklung des mathematischen Ausdruckes für die Beziehungen zwischen Anderungen der Temperatur und des Gleichgewichtes will ich absehen und nur erwähnen, daß ein derartiger mathematischer Ausdruck für jede beliebigen Bedingungen von Temperatur, Druck und relativen Mengen der reagierenden Stoffe das Ergebnis einer chemischen Reaktion vorauszuberechnen gestatten würde.

Eine derartige Gleichung, die vor noch nicht langer Zeit ein unerfüllter Wunsch zu sein schien, ist tatsächlich gefunden worden und als van 'tHoffsche Gleichung bekannt. Ich kann mir nicht versagen, Ihnen dieselbe vorzuführen. Sie lautet:

$$dl.K = \int \frac{Q.dT}{RT^2} + \text{Konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2),$$

worin K die bekannte Konstante des Massengesetzes, Q die Wärmetönung der Reaktion, T die absolute Temperatur und

Konstante eine Integrationskonstante bedeutet, die für jede Reaktion einen bestimmten unveränderlichen Wert besitzt.*)

*

Wir haben bisher nur jene chemischen Gleichgewichte besprochen, die in einem homogenen Systeme (einem Gasgemische, einer Lösung etc.) eintreten. Man nennt solche Systeme, weil sie nur aus einem einzigen homogenen Gebilde (einer einzigen Phase) bestehen, auch Einphasensysteme.

Bezüglich der Gleichgewichte in heterogenen Systemen, die aus mehr als einer Phase bestehen, also feste, flüssige und gasförmige Körper nebeneinander enthalten können, kann ich mich umso kürzer fassen, da dieselben in einem besonderen Vortrage über die Phasenlehre eingehender besprochen werden. Der Vollständigkeit halber sollen nur die wichtigsten Grundsätze, die für solche Gleichgewichte gelten, erwähnt werden.

Soll in einem Mehrphasensysteme, also z. B. zwischen Stoffen, die nebeneinander im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande existieren, Gleichgewicht herrschen, so muß

1. in jeder einzelnen Phase und
2. zwischen allen Phasen untereinander Gleichgewicht eingetreten sein.

Für das Gleichgewicht in jeder einzelnen Phase müssen natürlich die früher entwickelten Gesetze gelten. Hiebei sind jedoch nur jene Stoffe zu berücksichtigen, die in der betreffenden Phase wirklich vorkommen.

Technisch sehr wichtig ist beispielsweise die Reaktion:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO - 41.700 \text{ Kal.},$$

weil sie die Verbrennung des Kohlenstoffes (namentlich bei niederer Temperatur) beherrscht.

In der Gasphase tritt nur CO_2 und CO, aber kein fester Kohlenstoff auf, und wir finden daher für das isotherme Gleichgewicht der Gasphase:

$$\frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = K,$$

*) $R\,T\,dl.\,K$ ist die Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, wenn sich K um unendlich wenig ändert. Dieselbe muß für den Fall des Gleichgewichtes aber so groß sein wie jene Arbeit, welche die bei der entgegengesetzten Reaktion frei werdende Wärme (Q) leisten kann. Wir haben also

$$\frac{Q\,dT}{T} = R\,T\,dl\,K.$$

d. h. das Gleichgewicht ist von der Menge des vorhandenen Kohlenstoffes unabhängig, wenn nur überhaupt solcher vorhanden ist.

Im Sinne der Reaktionsgleichung ist die Wärmetönung negativ, d. h. die Verbrennung von Kohlenstoff durch CO_2 erfolgt unter Wärmebindung. Es wird daher umso mehr Kohlenstoff verbrannt, bezw. CO gebildet werden, je höher die Verbrennungstemperatur liegt. Umgekehrt wird umso mehr CO in CO_2 und C zerfallen, je tiefer die Temperatur sinkt. Will man daher möglichst viel CO erzeugen, wie in den Gasgeneratoren, so muß die Temperatur eine hohe sein. Bei einer Temperatur von 400—600° C zerfällt hingegen das Kohlenoxyd größtenteils in CO_2 und C. Dies kann beispielsweise in den oberen Partien der Hochöfen eintreten und zu recht unangenehmen Zufällen Anlaß geben.

Obige Gleichgewichtsgleichung lehrt übrigens auch, daß eine vollständige Verbrennung von Kohle bei Anwendung der theoretischen Luftmenge nur bei praktisch unmöglich niederer Verbrennungstemperatur durchführbar wäre, daß also bei Feuerungen ein Luftüberschuß unvermeidlich ist.

Wir wollen nur noch die Bedingungen kennen lernen, welche für das Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Phasen gelten. Gase mischen sich in jedem beliebigen Verhältnisse miteinander; es kann also in einem Systeme nur eine einzige Gasphase existieren. Bei Flüssigkeiten ist diese vollkommene gegenseitige Mischbarkeit schon weit seltener und bei festen Körpern noch mehr.

Beschränkte Mischbarkeit bedingt also das Auftreten mehrerer Phasen nebeneinander. Diese Beschränkung der Mischbarkeit kann aber wohl nur durch Hindernisse verursacht sein, welche sich der Fortbewegung der Moleküle aus einem Raume in den anderen entgegenstellen; wären solche Hindernisse nicht vorhanden, so gäbe es überhaupt nur eine einzige Phase.

Schon die Moleküle eines einzigen Gases bewegen sich nicht ganz ungehindert, weil auch bei Gasen innere Reibung vorhanden ist, und noch größer werden diese Bewegungshindernisse bei flüssigen und festen Körpern. Aber diese innere Reibung verhindert die Mischbarkeit in keiner Weise. Dies sehen wir an Gasen und in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten; die völlige Mischung erfolgt nur langsamer, kommt aber schließlich doch zustande.

Amorphe Körper verhalten sich wie Flüssigkeiten. Bei den Kristallen scheinen auch noch innere Spannungen aufzutreten, die aber — wie das Verhalten der Misch-

kristalle andeutet — der Mischbarkeit kein unübersteigliches Hindernis darbieten.

Da nun im Innern der Körper kein absolutes Hindernis für ihre gegenseitige Mischbarkeit vorhanden zu sein scheint, müssen wir dasselbe an der Berührungsfläche der Körper suchen.

Bringen wir mittels einer Pipette Öl in ein Gemenge von Alkohol und Wasser, dessen Dichte jener des Öles gleich ist, so sehen wir, daß der Öltropfen, der bei einiger Vorsicht leicht die Größe einer Wallnuß annehmen kann, im Inneren des wässerigen Alkohols schwimmt und die Form einer Kugel annimmt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle. Man nennt diese anziehenden Kräfte Kapillarkräfte und nimmt an, daß sie nur auf kleine Entfernungen wirksam sind. Im Innern wirkt diese Anziehung nach allen Richtungen gleich stark, so daß der Molekularbewegung kein Hindernis geboten wird. In der Nähe der Oberfläche liegende Moleküle erfahren jedoch einen Zug gegen das Innere der Flüssigkeit hin, der umso größer wird, je näher das Teilchen der Oberfläche liegt. Wollen wir ein Teilchen aus dem Innern an die Oberfläche bringen, so muß dieser Zug überwunden, d. i. Arbeit geleistet werden. Aber auch auf ein außerhalb der Flüssigkeit befindliches Teilchen derselben wird — so lange dasselbe innerhalb der Wirkungssphäre der Kapillarkräfte liegt — ein mit der Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche abnehmender Zug ausgeübt werden, und Stefan hat (1886) gezeigt, daß die Arbeit, welche nötig ist, um diesen Zug zu überwinden, ebenso groß ist wie jene, welche erforderlich ist, um ein Flüssigkeitsteilchen aus dem Innern an die Oberfläche zu bringen.

An der freien Oberfläche einer Flüssigkeit äußert sich diese kappilare Anziehung als Oberflächenspannung und ist bestrebt, die Oberfläche zusammenzuziehen, d. h. zu verkleinern.

Diese Oberflächenspannung ist nun das Hindernis, welches sich der Mischung verschiedener Körper entgegensetzt.

Nun existiert diese kapillare Anziehung nicht nur zwischen den Molekülen eines und desselben, sondern auch zwischen jenen verschiedener Körper, und ihre Größe ist von der Natur dieser Körper abhängig. Diese kapillare Anziehung verschiedener Körper wirkt der Oberflächenspannung jedes einzelnen entgegen, d. h. sie verringert dieselbe. Je größer also die kapillare Wechselwirkung zwischen

zwei Körpern ist, desto kleiner wird die Oberflächenspannung an ihrer Berührungsfläche, desto kleiner wird also auch der Widerstand gegen den Übergang der Moleküle des neuen Körpers in den anderen, und desto größer wird somit die gegenseitige Mischbarkeit werden.

Da nun für eine gegebene Temperatur sowohl die Oberflächenspannung jedes Körpers als auch die kapillare Wechselwirkung zweier Körper aufeinander konstante Werte besitzen müssen, folgt hieraus unmittelbar, daß unter diesen Umständen ein im Raume *A* enthaltener Körper so lange in den Raum *B* eintreten kann, bis die in der Volumseinheit von *A* und von *B* enthaltenen Mengen dieses Körpers zueinander in einem konstanten Verhältnisse stehen. Die in der Volumseinheit enthaltene Menge eines Körpers nennt man aber seine Konzentration, und wir gelangen so zu dem zuerst von Nernst ausgesprochenen „Teilungssatze": Ein Körper verteilt sich bei konstanter Temperatur zwischen zwei Phasen so, daß das Verhältnis der Konzentrationen desselben in beiden Phasen (der „Teilungskoeffizient") einen konstanten Wert hat. Hiebei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Moleküle des Körpers in beiden Phasen die gleiche Größe und Zusammensetzung besitzen, denn anderenfalls wäre es ja nicht mehr derselbe Körper.

Dieser Satz gilt unter anderem auch für die Verdampfung von Flüssigkeiten. Da hier die Konzentration der Flüssigkeit bei gegebener Temperatur unveränderlich ist, wird auch die Konzentration des Dampfes für dieselbe Temperatur einen bestimmten Wert haben müssen, und dieser wird gewöhnlich durch die Dampfspannung ausgedrückt.

Die Kraft, welche einen Körper aus einer Phase in eine zweite treibt, ist das Ausdehnungsstreben desselben, d. i. seine Volumenergie. Ein Körper verdampft daher beispielsweise unter Aufwand einer bestimmten Energiemenge so lange, bis in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume so viel Dampf enthalten ist, als dem der Verdampfungstemperatur entsprechenden Konzentrationsverhältnisse von Dampf und Flüssigkeit entspricht. Ist dies erreicht, so wird allerdings die Verdampfung nicht aufhören, aber es wird dann in der Zeiteinheit ebenso viel neuer Dampf gebildet, als sich vom Dampfe zu Flüssigkeit kondensiert.

Genau das Gleiche gilt für jeden anderen Übergang eines Körpers aus einer Phase in eine beliebige andere, also beispielsweise für den Übergang von fest in flüssig

beim Schmelzen sowohl wie beim Auflösen, bei der Dissoziation des Kalziumkarbonates (dem Kalkbrennen) u. s. w.

Der mathematische Ausdruck hiefür ist einfach zu finden. Bei der Verdampfung z. B. besteht die zu leistende Arbeit in der Volumsvergrößerung. Ist das Volum der Flüssigkeit vor der Verdampfung $= v_1$, die von Flüssigkeit und Dampf aber v_2 und erfolgt die Verdampfung beim Drucke p, so ist diese Arbeit $= (v_2 - v_1)\,p$. Sie muß für den Gleichgewichtszustand ebenso groß werden wie jene, welche bei der Kondensation des Dampfes gewonnen werden kann. Als Quelle dieses Arbeitsgewinnes können wir die Wärme ansehen, welche der Flüssigkeit zugeführt werden muß, um die Temperatur konstant zu erhalten, und die ebenso groß ist wie die bei der Kondensation frei werdende latente Verdampfungswärme. Nennen wir dieselbe Q, und erfolgt die Verdampfung und Kondensation bei der absoluten Temperatur T, so kann nach dem zweiten thermodynamischen Grundsatze nur ein Teil dieser Wärmemenge in Arbeit umgesetzt werden, den man nach Helmholtz „freie Energie“ nennt, und dieser muß beim Gleichgewichte dem bei der Verdampfung zu leistenden Arbeitsaufwande gleich sein. Wir kommen so zur bekannten Clapeyron-Clausiusschen Gleichung:

$$-\frac{Q\,d\,T}{T} = (v_2 - v_1)\,d\,p.$$

So können wir also ganz allgemein sagen: Gleichgewicht zwischen zwei Phasen wird dann eintreten, wenn für jeden einzelnen vorhandenen Körper die freie Energie des Überganges aus der ersten Phase in die zweite ebenso groß ist wie für den entgesetzten Vorgang.

* * *

Genau derselbe Satz gilt aber auch für das homogene Gleichgewicht, denn die van 't Hoffsche Gleichung ist strenge genommen gar nichts anderes, als ein spezieller Fall der Clapeyronschen Gleichung, indem die Änderung der freien Energie eines Systemes bei einem chemischen Vorgange für den Fall des eingetretenen Gleichgewichtes so groß ist wie die Arbeit, welche die beim entgegengesetzten Vorgange entwickelte Wärme leisten kann.

* * *

Lange Zeit schien es der Chemie ein unerreichbarer Wunsch zu sein, eine Universalformel zu finden, welche in allen Fällen zu berechnen gestattet, was geschieht, wenn man beliebige Stoffe unter beliebigen Bedingungen zusammenbringt. Dieses Ziel ist nun erreicht, die lange geträumte Zauberformel ist in der Clapeyronschen Gleichung gefunden, und wunderbarer Weise gilt die Formel ebensowohl für alle chemischen wie für alle physikalischen Vorgänge.

Diese Errungenschaft ist eine der größten Triumphe der physikalischen Chemie, der dadurch nicht im mindesten beeinträchtigt wird, daß uns heute erst in wenigen Fällen die in diese Gleichung einzusetzenden Konstanten der verschiedenen Stoffe so gut bekannt sind, um von dieser Zauberformel Gebrauch machen zu können.

Chemische Kinetik.

Vortrag, gehalten am 6. Februar 1905 von Prof. Dr. **C. Pomeranz.**

Die chemische Kinetik ist derjenige Teil der theoretischen Chemie, welcher die Gesetze des zeitlichen Verlaufes chemischer Vorgänge behandelt. Vom Beginne eines chemischen Prozesses bis zum Ablaufe desselben verstreicht eine gewisse Zeit. Diese Zeit ist nun, je nach dem Vorgange, den wir ins Auge fassen, sehr verschieden. Bringt man z. B. eine wässerige Lösung von Silbernitrat mit einer ebensolchen von Chlornatrium zusammen, so setzen sich die beiden Salze nach der Gleichung

$$Ag\,NO_3 + Na\,Cl = Na\,NO_3 + Ag\,Cl$$

fast momentan um. Wasserstoff reagiert dagegen mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur so außerordentlich langsam, daß wir diese Reaktion praktisch als nicht stattfindend ansehen können. Reaktionen wie die eben angeführten sind daher zum Studium der Gesetze der chemischen Kinetik ungeeignet, und es kommen daher bloß solche Vorgänge in Betracht, deren zeitlicher Verlauf ein meßbarer ist. Die Erfahrung lehrt uns ferner, daß chemische Reaktionen nicht bloß in dem Sinne erfolgen, wie dies unsere gewöhnlichen Reaktionsgleichungen ausdrücken:

I. $$A + B + \ldots = A' + B' + \ldots,$$

sondern daß auch der entgegengesetzte Vorgang

II. $$A' + B' + \ldots = A + B + \ldots$$

stattfindet; mit anderen Worten: Die chemischen Reaktionen sind umkehrbar.

III. $$A + B + \ldots \rightleftarrows A' + B' + \ldots$$

In vielen Fällen kann man die Versuchsbedingungen derart wählen, daß die Reaktion praktisch bloß nach dem Schema I oder II verläuft. Bringt man z. B. äquivalente

Mengen von Essigäther und Wasser zusammen, so wird nach einigen Stunden ein Dritteil des Esters zu Alkohol und Säure verseift sein, die übrigen zwei Dritteile des Esters bleiben, mag das Reaktionsgemisch noch so lange Zeit sich selbst überlassen werden, unangegriffen. Die Reaktion ordnet sich also dem Schema III unter. Löst man dagegen den Ester in viel Wasser (unter Zusatz einer geringen Menge einer starken Säure), so wird derselbe in kurzer Zeit vollständig verseift. Es werden daher, aus naheliegenden Gründen, beim Studium der Gesetze der chemischen Kinetik in erster Linie Reaktionen berücksichtigt, welche, wie die eben angeführte Verseifung des Essigäthers durch viel Wasser, in einer Richtung verlaufen. Außer den Konzentrationen der Bestandteile eines Reaktionsgemisches müssen bei chemisch-kinetischen Studien noch zwei andere Umstände berücksichtigt werden: Die Natur des Mediums, in dem die Reaktion stattfindet, und die Temperatur. Diese beiden Faktoren sind von großem Einfluß auf den zeitlichen Verlauf chemischer Vorgänge, und es muß daher, um vergleichbare Resultate zu erhalten, für Konstanz derselben Sorge getragen werden.

Es war ein glücklicher Griff des Begründers der chemischen Kinetik, Wilhelmy, daß er zur Erforschung der Gesetze des zeitlichen Verlaufes chemischer Vorgänge die Inversion des Rohrzuckers in wässeriger Lösung wählte. Diese Reaktion geht praktisch vollständig in einer Richtung vor sich, und es gibt nur wenige chemische Prozesse, deren Fortschritt so leicht und exakt gemessen werden kann wie gerade dieser. Der Rohrzucker zerfällt nämlich in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säuren oder gewissen Fermenten (Enzymen) unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Traubenzucker und Fruchtzucker.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Trauben-zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Frucht-zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Reaktion geht, wenn die Säuremenge nicht zu groß ist, so langsam vor sich, daß man sie bequem mit Hilfe eines Polarisationsapparates verfolgen kann. Der Rohrzucker wie auch das aus demselben unter dem Einfluß von Säuren entstehende Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker gehören zu den optisch aktiven Substanzen, welche die Eigenschaft haben, in Lösung die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Da nun der Rohrzucker nach rechts dreht, das Reaktionsprodukt dagegen nach links und das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen ihrer Konzentration proportional ist, so läßt sich mit Hilfe

des bekannten Drehungsvermögens der Zuckerlösung zu Beginn und nach Ablauf der Reaktion aus dem jeweilig beobachteten Drehungswinkel der Lösung die umgesetzte Zuckermenge berechnen. Indem Wilhelmy die invertierten Zuckermengen mit den vom Beginne der Reaktion abgelaufenen Zeiten verglich, konnte er eine Beziehung zwischen umgesetzter Substanzmenge und Reaktionsdauer ableiten. Wilhelmy hat seine Untersuchungen über die Zuckerinversion in einer im Jahre 1850 erschienenen Abhandlung zusammengefaßt;*) er war auch der Erste, welcher den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt hat.

Bezeichet a die zu Beginn der Reaktion in der Volumeinheit (1 Liter) enthaltene Rohrzuckermenge, x die zur Zeit t in Traubenzucker und Fruchtzucker umgewandelte Zuckermenge, so ist die zur selben Zeit noch vorhandene unveränderte Rohrzuckermenge gleich $a - x$. Wilhelmy setzt nun die in dem Zeitelement dt umgewandelte Zuckermenge dx dem Produkte aus der Konzentration des noch unveränderten Rohrzuckers $a - x$ und des Zeitelementes dt proportional.

$$dx = k\,(a - x)\,dt \quad \ldots\ldots\ldots 1).$$

Der Differentialquotient $\frac{dx}{dt}$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit, k, der Geschwindigkeitskoeffizient, ist eine Konstante.

Durch Integration dieser Gleichung erhält man

$$-l\,(a - x) = kt + \text{Konstante}$$

und mit Rücksicht darauf, daß zu Beginn des Versuches, also für $t = o$, auch $x = o$ ist,

$$-l\,a = \text{Konstante},$$

woraus sich

$$k = \frac{1}{t}\,l\,\frac{a}{a - x} \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

ergibt.

Zählt man die Zeit nicht vom Beginne des Versuches sondern von t_o, so geht 2) in 3)

$$k = \frac{1}{t - t_o}\,l\,\frac{a - x_o}{a - x} \quad \ldots\ldots 3)$$

über.

*) Ostwalds Klassiker.

Der Ausdruck auf der rechten Seite von 2) und 3) muß daher konstant sein, was auch tatsächlich die Versuche Wilhelmys ergaben. Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man, sobald aus einer einzigen Messung der Geschwindigkeitskoeffizient k bekannt ist, die zu einer beliebigen Zeit t umgesetzte Zuckermenge x berechnen. Da es unmöglich ist, einem großen Auditorium den zeitlichen Verlauf der Zuckerinversion mit Hilfe eines Polarisationsapparates zu demonstrieren, habe ich mich einer anderen Eigenschaft als der Änderung des Drehungsvermögens, nämlich der Volumänderung der Lösung während der Inversion bedient, um Ihnen diesen Vorgang sichtbar zu machen. Ich habe nämlich gefunden, daß eine mit Säure versetzte Rohrzuckerlösung bei konstanter Temperatur eine Volumkontraktion erleidet, welche in erster Annäherung der invertierten Zuckermenge proportional ist.

Sie sehen hier in einem Thermostaten, dessen Temperatur 25° C beträgt, einen zwei Liter fassenden Rundkolben, der mit einem 1 *m* langen Steigrohr versehen ist, dessen lichte Weite etwa 1 *mm* beträgt. Das Steigrohr ist mit einer Millimeterteilung versehen und die Teilstriche sind von 10 zu 10 numeriert. Vor Beginn des Vortrages wurde der Kolben und das Steigrohr bis zum obersten Teilstrich mit der Zuckerlösung gefüllt. Sie sehen wie in den 25 Minuten, welche seit Beginn des Versuches verstrichen sind, eine beträchtliche Kontraktion eingetreten ist, die noch während der Dauer meines Vortrages, wie Sie sich leicht überzeugen können, zunehmen wird. Diese Versuchsanordnung gestattet auch eine quantitative Prüfung der Wilhelmyschen Gleichung für die Zuckerinversion. Dividiert man nämlich die Anzahl der Teilstriche, um die sich die Zuckerlösung während eines beliebigen, nicht zu großen Zeitintervalles kontrahiert, durch das Zeitintervall, so gibt uns der Quotient ein Maß der mittleren Geschwindigkeit der Reaktion in diesem Zeitintervall. Die Zeit mißt man in Minuten mit Hilfe einer Rennuhr. Es ist somit nach Gleichung 1):

$$\frac{dx}{dt} = F \cdot \frac{\text{Anzahl der Teilstriche}}{\text{Anzahl der Minuten}} = k\,(a - x).$$

F ist ein Proportionalitätsfaktor, dessen Wert unbekannt ist, der aber, wie gleich gezeigt wird, in der Rechnung herausfällt. Bestimmt man nun auf die eben angeführte Weise die Geschwindigkeiten zur Zeit t_1 und t_2, $\frac{dx_1}{dt}$, $\frac{dx_2}{dt}$, und setzt diese Werte, da sie ja $k\,(a - x_1)$ und

$k(a - x_2)$ proportional sind, in Gleichung 3) ein, so erhält man

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} l \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} l \frac{\frac{dx_1}{dt}}{\frac{dx_2}{dt}} \quad . \quad . \quad 4).$$

Behufs Prüfung der Konstanz des Ausdruckes kann man an Stelle der natürlichen die Briggschen Logarithmen verwenden. Ich habe eine derartige Messungsreihe ausgeführt und die untenstehende Tabelle gibt das Resultat der Messungen wieder.

$\frac{dx}{dt}$ Teilstriche in 1 Minute	$t_2 - t_1$ Minuten	$\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\frac{dx_1}{dt_1}}{\frac{dx_2}{dt_2}} = k$
1·44	—	—
1·27	50	$113{\cdot}8 \times 10^{-5}$
1·00	135	$116{\cdot}5 \times 10^{-5}$
0·30	540	$126{\cdot}0 \times 10^{-5}$

Die Zahlenwerte in der dritten Kolonne können, mit Rücksicht auf die rohe Art der Messung, als konstant angesehen werden. Die soeben vorgeführte Methode der Prüfung der Wilhelmyschen Gleichung für chemische Vorgänge ist durch ihre Einfachheit ausgezeichnet, da sie bloß Längen- und Zeitmessungen erfordert.

Die Wilhelmysche Gleichung 1) für die Reaktionsgeschwindigkeit der Zuckerinversion ist nichts anderes als die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Vorgänge, bei denen praktisch bloß eine Molekülgattung ihre Konzentration wesentlich ändert. Solche Reaktionen, bei denen bloß eine Molekülgattung sich umsetzt, bezeichnet van 'tHoff als monomolekulare. Richtiger ist es, nach dem Vorgange von Ostwald derartige Reaktionen wie die Zuckerinversion Reaktionen erster Ordnung zu nennen; weil bloß das Bild des zeitlichen Verlaufes derselben ein solches ist, wie wenn nur eine einzige Molekülgattung sich umsetzen würde, während in Wirklichkeit — gerade bei der Zuckerinversion — auch noch das Lösungsmittel, Wasser und zweifellos die Säure, obwohl letztere ihre Konzentration nicht ändert, an der Reaktion teilnehmen. Vorgänge, bei denen n Molekülgattungen an einer Reaktion teilnehmen, bezeichnet van 'tHoff als n-molekulare Reaktionen; nach dem eben Gesagten ist leicht einzusehen, welche

Reaktionen $n$ter Ordnung genannt werden. Außer Wilhelmy haben sich noch van 'tHoff, Ostwald, Arrhenius, Nernst und eine ganze Reihe anderer Physikochemiker mit der Erforschung der Gesetze der chemischen Kinetik beschäftigt. Grundlegend sind besonders die Untersuchungen von van 'tHoff, welche er in seiner berühmt gewordenen Monographie „Etudes de dynamique chimique", Amsterdam 1884, veröffentlicht hat.

Nachdem Sie, meine Herren, den zeitlichen Verlauf einer monomolekularen Reaktion kennen gelernt haben, wollen wir noch den Einfluß der Verdünnung auf die Geschwindigkeit untersuchen. Zu diesem Behufe denken Sie sich zwei Zuckerlösungen I und II, deren Konzentrationen a und $\frac{a}{2}$ sind; ich stelle nun die Frage: in welcher Zeit t wird der $n$te Teil der Zuckerlösung I und II invertiert sein?

Nach Gleichung 2) ist für Lösung I, da $x = \frac{a}{n}$,

$$t = \frac{1}{k} l \frac{a}{a - \frac{a}{n}} = \frac{1}{k} l \frac{1}{1 - \frac{1}{n}};$$

für die Lösung II, bei der $x = \frac{a}{2n}$ beträgt,

$$\text{ebenfalls } t = \frac{1}{k} l \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} - \frac{a}{2n}} = \frac{1}{k} l \frac{1}{1 - \frac{1}{n}}.$$

Würde ich daher von der Lösung I ein Liter, von der Lösung II zwei Liter verwenden, so hätte ich in beiden Fällen dieselbe Zuckermenge a, und die Inversion des $n$ten Teiles dieser Zuckermenge erfolgte in beiden Lösungen in derselben Zeit t. Es ist also t unabhängig von der Verdünnung. Ein ganz anderes Bild des zeitlichen Verlaufes zeigt eine bimolekulare Reaktion, also ein Vorgang, bei dem zwei Molekülgattungen in Wechselwirkung treten. Als Typus einer solchen Reaktion kann die Verseifung des Essigäther durch Alkalien dienen:

$$\underset{\text{Essigäther}}{CH_3\,COO\,C_2\,H_5} + KOH = \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3\,COO\,K} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2\,H_5\,OH}$$

Sie sehen hier zwei Flaschen, von denen die eine ein Liter, die andere zwei Liter destillierten Wassers enthält. Ich gieße in beide Flaschen je 10 cm^3 einer verdünnten

Kalilösung, die mittels einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung rot gefärbt ist. Nun lasse ich gleichzeitig in beide Gefäße je 10 m^3 Essigäther fließen, schüttle um, und Sie sehen, wie die rote Farbe in der Flasche, welche weniger Flüssigkeit enthält, viel rascher verschwindet als in der anderen. Würde die Reaktion eine monomolekulare sein, so müßte die Entfärbung in beiden Gefäßen gleichzeitig erfolgen. Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion lautet, wenn wir a und b die ursprünglichen Konzentrationen der beiden reagierenden Molekülgattungen und x die zur Zeit t umgesetzte Menge derselben bezeichnen,

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4).$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man, mit Rücksicht darauf, daß für $t = 0$ auch $x = 0$ ist,

$$k = \frac{1}{(a-b)\,t}\, l\left(\frac{a-x}{b-x}\right)\frac{b}{a} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5).$$

Nimmt man von vornherein äquivalente Mengen der beiden Molekülgattungen, ist also $a = b$, so geht Gleichung 4) in

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

über, und das Integral dieser Gleichung lautet

$$k = \frac{x}{t\,(a-x)\,a} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7).$$

Denken Sie sich jetzt wiederum zwei Lösungen I und II, in denen eine bimolekulare Reaktion vor sich geht; die Konzentration der beiden Molekülgattungen sei in I a, in II $\frac{a}{2}$, und stellen sie wiederum die Frage: In welcher Zeit t wird der $n$te Teil von a, bezw. von $\frac{a}{2}$ umgesetzt sein? Gleichung 7) ergibt für die Lösung I, da $x = \frac{a}{n}$ ist,

$$t = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{k\left(1 - \frac{1}{n}\right)};$$

für die Lösung II, bei der $x = \frac{a}{2n}$,

$$t = \frac{1}{\frac{a}{2}} \cdot \frac{1}{k\left(1 - \frac{1}{n}\right)}.$$

Die Zeiten sind also nicht wie bei einer monomolekularen Reaktion einander gleich, sondern den ursprünglichen Konzentrationen der sich umsetzenden Molekülgattungen umgekehrt proportional. Die hier durchgeführte Rechnung gibt Ihnen auch die Erklärung des soeben ausgeführten Versuches. Wir sind also im Besitze eines Verfahrens, welches uns zu entscheiden gestattet, ob eine Reaktion monomolekular, bimolekular oder von höherer Ordnung ist, und haben somit die Möglichkeit, einen Einblick in den Mechanismus chemischer Vorgänge zu gewinnen. Van 'tHoff war der erste, der in seiner früher erwähnten Monographie diese Gleichungen entwickelte.

Die zahlreichen bisher durchgeführten chemisch kinetischen Untersuchungen haben zu dem auffallenden Ergebnisse geführt, daß Reaktionen höherer als zweiter Ordnung nur sehr selten sind — es sind bisher nur einige wenige Reaktionen dritter Ordnung bekannt — und daß Reaktionen die nach unserer gewöhnlichen Schreibweise quadri- oder sogar heptamolekular sind, in mehreren Phasen verlaufen. Diese Tatsache läßt sich nach van 'tHoff unter Zuhilfenahme von Vorstellungen, wie sie in der kinetischen Gastheorie üblich sind, in der Weise erklären, daß die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens von mehr als zwei Molekülen, welche das Zustandekommen der Reaktion erfordert, nur eine sehr geringe ist. Es ist selbstverständlich nicht möglich, in einem einstündigen Vortrage den Gegenstand über den ich hier spreche, erschöpfend zu behandeln, und so muß ich mich denn damit begnügen, das Wesentlichste hervorgehoben zu haben. Bevor ich jedoch schließe, will ich noch kurz den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwähnen.

Die Erfahrung lehrt uns, daß im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur außerordentlich rasch ansteigt. Diese Tatsache kommt in den Differentialgleichungen und deren Integralen in der Weise zum Ausdrucke, daß die Konstante k mit der Temperatur außerordentlich variiert.

Die untenstehende Tabelle der Konstanten k einer Reihe von Inversionsversuchen mit einer Zuckerlösung von bestimmter Konzentration bei verschiedenen Temperaturen wird das Gesagte am besten illustrieren. In der Tabelle bedeutet t die Temperatur, k den Geschwindigkeitskoeffizienten.

t	k
25° C	9·67
40° „	73·4
45° „	139
50° „	268
55° „	491.

Das rasche Ansteigen des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur ist auch der Grund, weshalb bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen auf Konstanz der Temperatur besondere Sorgfalt gelegt werden muß. Die außerordentlich große Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erklärt auch das Stürmischwerden gewisser Reaktionen, welches sich mitunter bis zur Explosion steigern kann. Wenn nämlich eine Reaktion unter Wärmeentwicklung vor sich geht und die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, dann wird die frei werdende Wärme die Temperatur des Systems erhöhen und dadurch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Der gesteigerte Umsatz hat aber eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum die Geschwindigkeit vergrößert u. s. f. Stürmische Reaktionen sind daher stets mit einer positiven Wärmetönung verbunden.

Außer der Temperatur und der Natur des Mediums, in dem die Reaktion vor sich geht, sind noch gewisse Zusätze zum Reaktionsgemisch, Katalisatoren, von großem Einflusse auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Über diesen Gegenstand zu sprechen muß ich mir jedoch versagen, da Herr Professor Storch an einem der nächsten Vortragsabende die Katalyse ausführlich behandeln wird.

Die Phasenlehre.

Vortrag, gehalten am 6. März 1905 von Prof. Dr. **R. Wegscheider.**

Wenn wir irgend eine chemische Umwandlung betrachten, so müssen wir in erster Linie auf alle Körper unsere Aufmerksamkeit richten, welche dabei eine Änderung ihrer Menge oder ihrer inneren Beschaffenheit erfahren. Diese Körper zusammen nennen wir das sich umwandelnde System. Ein reagierendes System kann nun entweder so beschaffen sein, daß es zu gleichen Zeiten in allen seinen Teilen gleichartig ist (homogenes System, z. B. bei genügender Mischung die Gase in einer Bleikammer), oder so, daß man Anteile von verschiedener Beschaffenheit nebeneinander unterscheiden kann (heterogenes System, z. B. der Inhalt eines Kalkofens). Ein heterogenes System kann man sich zerlegt denken in eine Anzahl von Stoffen, die unter sich völlig gleichartig sind. Diese in sich gleichartigen Teile eines Systems nennt man die Phasen des Systems. Im Kalkofen hat man z. B. die vier Phasen Kalkstein, Kalk, Kohle, Gas. Kalkstein und Kalk bilden zwei Phasen. Denn wenn wir ein teilweise umgewandeltes Stück Kalkstein unter dem Mikroskop mit einer Säure zusammenbringen, so tritt die Entwicklung von CO_2 nicht an allen Stellen ein, sondern nur dort, wo der Kalkstein noch nicht umgewandelt ist. Es sind also nicht alle Teile gleichartig.

Die chemischen Umwandlungen in einem homogenen System (und zwar sowohl die Geschwindigkeit ihres Verlaufes als auch der schließlich auftretende Endzustand oder das Gleichgewicht) werden durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt. Das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen, die ihre Zusammensetzung ändern können, wird durch ein ähnliches Gesetz, den Verteilungssatz, bestimmt. In den Gleichungen, welche diese Gesetze darstellen, kommen die Gehalte der Phasen an den einzelnen darin enthaltenen Molekülarten vor. Diese Molekülarten sind nicht direkt be-

obachtbar, sondern müssen im allgemeinen aus den Erscheinungen erschlossen werden. Hierin liegt eine gewisse Schwierigkeit. Denn es ist z. B. häufig nicht ausreichend, wenn man weiß, daß eine Phase einen bestimmten Gehalt an Wasser hat. Das Wasser bildet nicht bloß Moleküle H_2O (oder Vielfache davon), sondern infolge der elektrolytischen Dissoziation auch Moleküle OH' und $H^{\cdot}$. Diese sind zwar im reinen Wasser in verschwindend geringer Menge enthalten; z. B. enthält 1 *kg* Wasser bei 25° nur 0·0001 *mg* $H^{\cdot}$. Aber trotzdem sind sie für viele Erscheinungen geradezu ausschlaggebend. Die Berücksichtigung dieses Ionengehaltes gestattet beispielsweise, die Erscheinung vollständig zu erklären, daß von den Salzen, die nach ihrer chemischen Formel als neutrale zu bezeichnen sind, einige ($NaCl$) gegen Lackmus indifferent sind, andere (KCN) Lackmus bläuen (gerade so wie die Alkalien), noch andere ($AlCl_3$) Lackmus röten (gerade so wie die Säuren).

Ähnlich spielen auch sonst bei der Anwendung des Massenwirkungs- und des Verteilungsgesetzes häufig Molekülarten eine Rolle, die wir überhaupt nicht in reinem Zustand (frei von anderen Molekülarten) darstellen können. Auch sagen die erwähnten Gesetze nichts über Umwandlungen aus, bei denen keine Phase ihre Zusammensetzung ändert (wie etwa die Umwandlung von Kohle in Diamant).

Die theoretische Behandlung der chemischen Gleichgewichte auf Grund der Thermodynamik, aus der ja auch die früher erwähnten Gesetze folgen, soweit sie sich auf Gleichgewichte beziehen, gestattet aber auch, Gesetze aufzustellen, die von den Molekülarten unabhängig und auch auf Phasen von unveränderlicher Zusammensetzung anwendbar sind. Eines dieser Gesetze ist die Phasenregel, die ich Ihnen heute vorzuführen habe. Daneben werden wir auch einige andere, teils thermodynamisch, teils empirisch gefundene Gesetze mitbenutzen müssen.

Die Phasenregel ist eigentlich nichts anderes als der aus der Lehre von den Gleichungen bekannte Satz, daß zur Bestimmung von m Unbekannten ebensoviele Gleichungen erforderlich sind. Hat man weniger Gleichungen (n) als Unbekannte (m), so kann man $m - n$ Unbekannten beliebige Werte erteilen; erst dann haben die übrigen Unbekannten bestimmte Werte. Die Wichtigkeit, welche die Phasenregel für die Chemie gewonnen hat, zeigt deutlich, wie sehr es auf eine zweckmäßige Form der Betrachtung der Erscheinungen ankommt. Gerade die Phasenregel illustriert auf das schönste den treffenden Ausspruch von Ernst Mach: „Wissenschaft ist Ökonomie des Denkens".

Unsere Unbekannten sind nun die Größen, welche die Beschaffenheit einer Phase charakterisieren, unsere Gleichungen die Bedingungen, die beim Gleichgewicht erfüllt sein müssen.

Wodurch wird die Beschaffenheit einer Phase bestimmt? Offenbar von der Natur der Phase (gasförmig, flüssig u. s. w.), von der Natur der Stoffe, die man braucht, um die Phase herzustellen (vergl. Zuckerlösung und Salzlösung), von dem Mengenverhältnis dieser Stoffe, ferner von Druck und Temperatur. Durch diese Angaben sind alle Eigenschaften bestimmt. Z. B. hat die Dichte einer Zuckerlösung dann und nur dann einen bestimmten Wert, wenn sie eine bestimmte Zusammensetzung, ferner eine bestimmte Temperatur hat und unter einem bestimmten Druck steht. Um die Zusammensetzung einer Phase auszudrücken, braucht man eine Gehaltsangabe weniger als die Zahl der Bestandteile, die zur Herstellung unbedingt erforderlich sind. Besteht eine Phase aus reinem Wasser, so braucht man gar keine Gehaltsangabe; daran ändert auch der Umstand nichts, daß man, statt direkt Wasser zu nehmen, von Wasserstoff und Sauerstoff ausgehen könnte. Für Zuckerlösung genügt eine Gehaltsangabe (z. B. der Zuckergehalt; der Wassergehalt ist dadurch schon bestimmt).

Sollen nun mehrere Phasen im Gleichgewicht stehen, so müssen sie gleiche Temperatur und gleichen Druck haben, ferner muß jede Phase für sich im Gleichgewicht sein. Außerdem ist noch erforderlich, daß kein Stoff aus einer Phase in eine andere übertreten kann. Ein solcher Übertritt ist überhaupt nicht für jede beliebige Molekülart möglich. Beispielsweise kann man in eine Zuckerlösung nie Wasserstoffionen allein hineinbringen, sondern nur Wasser oder Salzsäure u. s. w. Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen verschiedenen Phasen müssen sich daher vollständig darstellen lassen, wenn man nur die Stoffe berücksichtigt, welche von den Phasen an andere abgegeben werden können, und nicht die Molekülarten, die darin enthalten sein können. Durch diese Stoffe muß sich offenbar auch die wechselnde Zusammensetzung der Phasen vollständig ausdrücken lassen.

Hieraus ergibt sich der für das heterogene Gleichgewicht fundamentale Begriff der unabhängigen Bestandteile eines Systems. Unter den unabhängigen Bestandteilen versteht man die Mindestzahl jener Stoffe, die zum Aufbau des Systems und zur Darstellung der Zusammensetzung jeder Phase benötigt werden.

Besteht also ein System nur aus Wasser in seinen verschiedenen Formen (Eis, flüssiges Wasser, Dampf), so hat man einen unabhängigen Bestandteil. Denn wenn man Wasser in irgend einer Form nimmt, kann man durch passende Temperatur- und Druckänderungen alle drei Phasen herstellen. Ihre Zusammensetzung ist durch die Angabe, daß sie Wasser sind, vollständig bestimmt; sie unterscheiden sich nur dadurch, daß ihre Eigenschaften in verschiedener Weise von Druck und Temperatur abhängen. Die Bedeutung des Wortes „Mindestzahl jener Stoffe" in der Definition der unabhängigen Bestandteile erhellt daraus, daß man das System auch aus Wasserstoff und Sauerstoff, also aus zwei Stoffen, herstellen könnte. Aber das hat keine Bedeutung, da in dem betrachteten System nie Wasserstoff allein aus einer Phase in die andere übergehen kann.

Anders liegt die Sache beim Kalkbrennen. Denken wir uns der Einfachheit halber einen luftfreien Kalkofen mit Außenfeuerung, so bringen wir in das Innere nur Kalkstein; wir bauen also das System bloß aus einem Stoff auf. Trotzdem müssen wir zwei unabhängige Bestandteile annehmen, denn nicht jede Phase hat die Zusammensetzung des Kalksteins. Nehmen wir als Bestandteile Ca O und CO_2, so können wir die Zusammensetzung jeder Phase ausdrücken. Damit steht in Zusammenhang, daß beim Zerfall des $CaCO_3$ dieser Stoff nicht als Ganzes in eine andere Phase übertritt, sondern Ca O in die zweite feste Phase, CO_2 aber in die Gasphase gelangt.

Wie viel Unbekannte müssen nun ermittelt werden, damit die Beschaffenheit des Systems beim Gleichgewicht vollständig bestimmt sei? Es sind offenbar zu ermitteln der Druck, die Temperatur und die Zusammensetzung jeder Phase. Haben wir α Bestandteile, so brauchen wir für jede Phase $\alpha - 1$ Gehaltsangaben; ist die Zahl der Phasen β, so brauchen wir im ganzen $\beta(\alpha - 1)$ Gehaltsangaben. Mit Einschluß von Druck und Temperatur haben wir also $\beta(\alpha - 1) + 2$ Unbekannte.

Wie sehen nun die Gleichgewichtsbedingungen eines heterogenen Systems aus? Sie ergeben sich aus dem sogenannten zweiten Hauptsatz der Thermodynamik oder dem Satz von der Vermehrung der Entropie. Dieser lehrt, daß nur Vorgänge möglich sind, die die Arbeitsfähigkeit der vorhandenen Energien im ganzen vermindern. (Beispiele: Ausgleich von Temperaturdifferenzen, Reaktion zwischen Zn und $CuSO_4$.) Er ist eines der bestfundierten Naturgesetze. Denn er läßt sich streng und allgemein beweisen, sobald man etwa den Satz zugibt, daß Wärme nicht von selbst

(d. h. ohne daß sonst etwas geschieht) von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergeht, oder auch den Satz, daß ein perpetuum mobile unmöglich ist.

Für das Gleichgewicht an der Berührungsstelle zweier Phasen folgt aus dem zweiten Hauptsatz, daß die Potentiale jedes Bestandteiles in beiden Phasen gleich sein müssen. Unter dem Potential eines Bestandteiles in einer Phase versteht man die Zunahme der Arbeitsfähigkeit der Phase, die stattfindet, wenn in eine unendlich große Menge derselben die Mengeneinheit des betreffenden Bestandteiles eintritt, oder mit anderen Worten, wenn die Einheit des Bestandteiles so eintritt, daß die Zusammensetzung der Phase nicht geändert wird. Aus dieser Definition folgt unmittelbar, daß die Potentiale der Bestandteile in den Phasen und daher auch die Bedingungen für das heterogene Gleichgewicht nur von der Beschaffenheit der Phasen (also von ihrer Natur und Zusammensetzung sowie von Druck und Temperatur) abhängen können, aber nicht von ihrem Gewicht. Das steht mit der Erfahrung im Einklang (vergl. Wasser und Dampf, gesättigte Salzlösung mit festem Salz). Die Potentiale und daher auch die Gleichgewichtsbedingungen müssen also durch Formeln darstellbar sein, welche unsere Unbekannten und außerdem bestimmte Zahlen enthalten, die von der Natur der Bestandteile und der Phasen (sowie von den Maßeinheiten) abhängen.

Daß für das Gleichgewicht Gleichheit der Potentiale erforderlich ist, können wir uns in folgender Weise begreiflich machen. Es habe ein Bestandteil in zwei Phasen die Potentiale π' und π''. Tritt die sehr kleine Menge dM dieses Bestandteiles aus der Phase $''$ in die Phase $'$ über, so nimmt die Arbeitsfähigkeit der Phase $'$ um $\pi' dM$ zu, die der Phase $''$ um $\pi'' dM$ ab. Die gesamte Zunahme der Arbeitsfähigkeit des Systems ist dann $(\pi' - \pi'') dM$. Möglich ist nun nach dem zweiten Hauptsatz ein Vorgang, wenn dabei die Arbeitsfähigkeit abnimmt. Es muß also die Zunahme der Arbeitsfähigkeit einen negativen Wert haben, also $\pi' < \pi''$. Es können also Bestandteile nur von Phasen höheren Potentials zu Phasen niederen Potentials übertreten, geradeso wie Wärme von Orten höherer Temperatur zu Orten niederer Temperatur fließt. Da erfahrungsgemäß Konzentrationsdifferenzen in gleichartigen Phasen sich ausgleichen, also die Stoffe von Orten höherer Konzentration zu Orten niederer Konzentration gehen, sehen wir zugleich, daß das Potential eines Bestandteiles unter sonst gleichen Umständen umso höher ist, je größer seine Konzentration ist.

Nur dann kann nichts geschehen (d. h. nur dann herrscht Gleichgewicht), wenn alle Potentialdifferenzen verschwunden sind. Hieraus folgt der wichtige Satz: Zwei Phasen, die mit einer dritten im Gleichgewicht sind, sind auch untereinander im Gleichgewicht. Denn daraus, daß sie mit einer dritten im Gleichgewicht sind, folgt, daß sie gleiche Potentiale haben. (Beispiel: Beim Schmelzpunkt haben Wasser und Eis denselben Dampfdruck.)

Um zur Phasenregel zu gelangen, müssen wir noch die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen bei α Bestandteilen und β Phasen ermitteln. Bezeichnen wir das Potential des Bestandteiles 1 in der Phase ' mit π_1', so muß für den Bestandteil 1 die Bedingung erfüllt sein: $\pi_1' = \pi_1'' = \ldots = \pi_1^{(\beta-1)} = \pi_1^{(\beta)}$. Das gibt $\beta - 1$ Gleichungen. Ebenso liefert uns jeder andere unabhängige Bestandteil $\beta - 1$ Gleichungen. Wir haben also im ganzen $\alpha(\beta - 1)$ Gleichungen.

Ziehen wir nun von der Anzahl der Unbekannten die Zahl der Gleichungen ab, so erhalten wir die Zahl der Unbekannten (F), welche durch die Gleichgewichtsbedingungen nicht bestimmt werden, und welche daher (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) auch beim Gleichgewicht beliebige Werte haben können. Diese Zahl F nennt man die Zahl der Freiheiten des Systems. Sie ist bestimmt durch $F = \beta(\alpha - 1) + 2 - \alpha(\beta - 1) = \alpha - \beta + 2$. Das ist die von Gibbs zuerst abgeleitete und dann von Rooze-boom und in anderer Form von van 'tHoff ausgearbeitete Phasenregel.

Beim Gleichgewichte sind nur Systeme möglich, bei denen F Null oder positiv ist. Ist $F = 0$, so kann man alle Unbekannten aus den Gleichungen berechnen, d. h. es ist Gleichgewicht nur bei ganz bestimmten Werten von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen möglich. Ist F positiv, so können die Gleichgewichtsbedingungen umsomehr befriedigt werden; man kann sogar einer oder mehreren der Unbekannten willkürliche Werte erteilen. Es sind also Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen und Drucken möglich. Wäre dagegen F negativ, so hätte man mehr Gleichungen als Unbekannte. Man könnte aus einem Teile der Gleichungen alle Unbekannten berechnen. Damit Gleichgewicht herrscht, müßten die so berechneten Werte der Unbekannten auch die übrig gebliebenen Gleichungen befriedigen; das wäre aber bei Gleichungen, die nicht aus den anderen abgeleitet sind, ein außerordentlicher Zufall.

Somit können wir sagen, daß beim Gleichgewichte F nicht negativ sein kann, also $F \geqq 0$. Da nun die Zahl der Bestandteile von den Stoffen abhängt, die wir zur Her-

stellung des Systems verwenden, ergibt sich daraus, daß die Zahl der beim Gleichgewichte möglichen Phasen eine bestimmte Zahl nicht überschreiten kann. Es ist $\alpha - \beta + 2 \leqq 0$ oder $\beta \leqq \alpha + 2$.

Haben wir bloß einen Bestandteil, so ist β höchstens gleich 3. F ist im allgemeinen $3 - \beta$. Als Unbekannte haben wir bloß Temperatur und Druck, da die Zusammensetzung der Phasen nicht wechseln kann. Man kann also alle Gleichgewichte in ein Koordinatensystem eintragen, bei dem man Temperaturen als Abszissen und Drucke als Ordinaten wählt.

Für das Wasser stellt sich die Sache folgendermaßen (die Kurven sind nicht im richtigen Maßstabe gezeichnet, sondern nur schematisch):

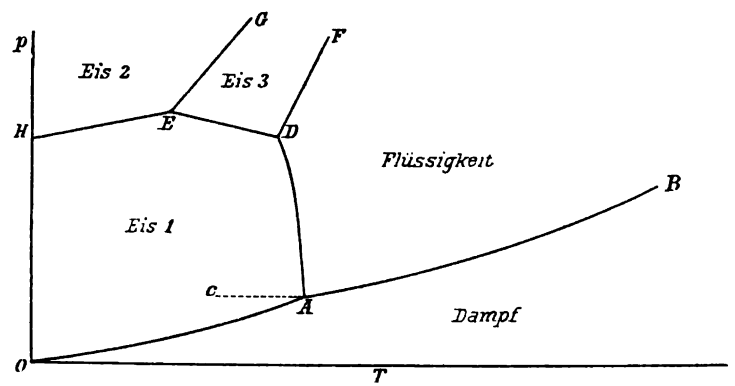


Abb. 1.

Bei drei Phasen ist $F = 0$, also Gleichgewicht nur bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur. Dieser Zustand wird daher graphisch durch einen Punkt (sogenannter dreifacher Punkt oder Tripelpunkt) dargestellt. So bedeutet der Punkt A das Nebeneinanderbestehen von Dampf, Flüssigkeit und Eis bei 0·0074° C bei einem Drucke von 4·6 *mm* Hg. Ändert man daran etwas, so ist kein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen möglich; mindestens eine muß verschwinden. So geht bei Druckverminderung alles in Dampf über, bei Druckvermehrung verschwindet der Dampf. Bei Temperaturerhöhung verschwindet das Eis, bei Temperaturerniedrigung die Flüssigkeit.

An der Luft ist allerdings das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen bei verschiedenen Drucken (Barometerständen) möglich. Aber da ist die Luft als zweiter Bestand-

teil hinzugetreten und dadurch die Zahl der Freiheiten um eine vermehrt.

Bei zwei Phasen ist $F = 1$. Man hat also zwei Unbekannte, aber nur eine Gleichgewichtsbedingung; erst wenn man eine bestimmte Temperatur gewählt hat, ist der Druck bestimmt. Für das Gleichgewicht ist also nur erforderlich, daß eine bestimmte Beziehung zwischen Temperatur und Druck besteht. Diese Gleichgewichte werden durch Kurven dargestellt. Für die Abhängigkeit von der Temperatur gibt die Thermodynamik die Formel $dp = -\frac{r}{T \cdot \Delta v} dT$, wo dp und dT zusammengehörige Änderungen von Druck und Temperatur, T die Temperatur in absoluter Zählung, r die bei der Umwandlung von 1 g verschwindende Wärme, Δv die bei der Umwandlung von 1 g entstehende Volumzunahme bedeuten. Haben r und Δv das gleiche Zeichen, so haben auch dp und dT das gleiche Zeichen. Das heißt: Bei höherer Temperatur ist zum Gleichgewichte ein höherer Druck erforderlich, wenn jene Phase, die aus der anderen unter Wärmebindung entsteht, das größere Volumen (die kleinere Dichte) hat; das ist z. B. bei jeder Verdampfung der Fall.

Für das Gleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Dampf werden wir also eine Kurve erhalten, die durch den Punkt A geht und von links nach rechts aufsteigt ($A\,B$). Wird bei gegebener Temperatur der Druck kleiner, als dieser Kurve entspricht, so verdampft die Flüssigkeit; es kann also nur Dampf existieren. Bei höherem Drucke kann im Gleichgewichte nur Flüssigkeit existieren.

Wie weit die Dampfdruckkurve nach rechts reicht, kann nur die Erfahrung entscheiden. Diese ergibt, daß sie nicht ins Unendliche reicht, sondern bei ungefähr 360° C und 195 atm. Druck aufhört. Dort im sogenannten kritischen Punkte verschwindet nämlich jeder Unterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit, und es gibt daher bei höheren Temperaturen auch kein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf. Dasselbe (nur bei anderen Temperaturen und Drucken, z. B. für CO_2 bei 31° C und 77 atm. Druck) findet auch bei anderen Stoffen statt. Eine Erklärung für diese Tatsache, die durch die Gleichung von van der Waals ihren Ausdruck findet, gibt die kinetische Theorie des flüssigen und gasförmigen Zustandes.

Analog muß auch das Nebeneinanderbestehen von Eis und Dampf durch eine Kurve $O\,A$ dargestellt werden. Wenn wir annehmen, daß Eis bis zum absoluten Nullpunkte existieren kann, so müssen wir annehmen, daß die Kurve wirklich bis 0 verläuft und der Dampfdruck des Eises

nicht schon früher Null wird. Denn sonst hätte Eis von verschiedener Temperatur das gleiche Potential, nämlich das Potential des Dampfes vom Druck Null, also des leeren Raumes, welches nicht von der Temperatur abhängen kann. Dann müßte aber Eis von verschiedener Temperatur im Gleichgewichte sein können, was allen Erfahrungen widerspricht.

Es fragt sich nun, ob die Annahme, jeder feste Körper könne bei jeder Temperatur verdampfen, bis ein gewisser Gleichgewichtsdruck erreicht ist, nicht mit der Erfahrung im Widerspruche steht. Viele Stoffe, z. B. die Metalle, zeigen ja schon bei unseren gewöhnlichen Temperaturen keine Spur von Verdampfung. Es muß aber beachtet werden, daß alle unsere Methoden eine sehr beschränkte Empfindlichkeit haben, also nicht beliebig kleine Vorgänge nachzuweisen gestatten. Immerhin ist die Verdampfung der Metalle schon bei Temperaturen nachgewiesen worden, bei denen sie ohne besonders empfindliche Beobachtungsmethoden als völlig unflüchtig erscheinen. So hat man Zink bei 180° (also bei der Temperatur eines Dampfkessels mit 10 atm. Betriebsspannung), Silber bei 680° verdampfen können. Die Schmelzpunkte dieser Metalle liegen bei 420°, bezw. 945°.

Ein dritte Kurve AD erhalten wir für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Eis. Diese unterscheidet sich sehr wesentlich von den beiden anderen. Denn zu einer höheren Temperatur gehört ein kleinerer Druck, und sehr große Druckänderungen beeinflussen die Gleichgewichtstemperatur nur wenig. Die erstere Besonderheit folgt aus der früher gegebenen Formel, sobald man weiß, daß beim Wasser der Vorgang, welcher Wärme verbraucht (das Schmelzen des Eises), mit einer Volumverminderung verknüpft ist. Es haben also r und Δv verschiedene Zeichen, und demgemäß nimmt der Gleichgewichtsdruck mit steigender Temperatur ab.

Die meisten Körper schmelzen unter Volumvermehrung; infolgedessen nimmt bei ihnen der Gleichgewichtsdruck mit der Temperatur zu.

Die zweite Besonderheit trifft man aber bei allen Schmelzvorgängen, die bisher untersucht sind. Auch sie folgt aus der Formel. Denn die Schmelzwärme ist in allen Fällen groß, die Volumänderung klein; es muß also einem kleinen dT ein großes dp entsprechen.

Durch diese Kurven zerfällt unsere Koordinatenebene in Flächen, welche den einzelnen Phasen entsprechen; so lange nur eine Phase da ist, kann man sowohl Druck als Temperatur ändern, oder man hat (in der Sprache der

Phasenregel) zwei Freiheiten. Die Tripelpunkte sind Schnittpunkte dreier, nicht mehrerer Kurven; denn sonst könnten (im Widerspruche mit der Phasenregel) mehr als drei Phasen koexistieren.

Es fragt sich noch, wie weit die Kurve flüssig-fest fortzusetzen ist. Manche Forscher glauben, daß sie in einem kritischen Punkte endigt, wo fester Körper und Flüssigkeit identisch werden. Als Stütze für diese Ansicht läßt sich anführen, daß bei hohem Drucke alle festen Stoffe an Plastizität zunehmen (Fließen, Zusammenschweißen von Pulvern). Da aber Plastizität mit der Natur der festen Körper nicht im Widerspruche steht, kann ihre Zunahme nicht unbedingt als Beweis für eine Annäherung an den flüssigen Zustand betrachtet werden. Wenn ein kritischer Punkt fest-flüssig existiert, so müssen bei Annäherung an ihn alle Eigenschaften der beiden Zustände sich einander bis zur Gleichheit annähern, und die Umwandlungswärme muß gleichzeitig bis Null herabsinken. Das tritt aber bei hohem Drucke nach den Versuchen von Tammann nicht ein.

Wohl kann bei einem bestimmten Drucke die Dichte gleich werden, aber dabei wird die Umwandlungswärme nicht Null. Es werden also nicht die beiden Zustände identisch, sondern es gibt nur bestimmte Werte von Druck und Temperatur, bei denen einzelne (aber nicht alle) Eigenschaften identisch werden. Es ist also unwahrscheinlich, daß in dem experimentell zugänglichen Gebiete ein kritischer Punkt fest-flüssig existiert.

Wohl aber geht die Kurve $A\,D$ aus einem anderen Grunde nicht bis zu unendlichen Drucken fort, und zwar wegen der Erscheinung der Polymorphie. Derselbe Stoff kann verschiedene feste Formen bilden (z. B. Kohlenstoff als Ruß, Graphit und Diamant). Es sind daher außer dem dreifachen Punkte A auch noch andere Tripelpunkte möglich, insbesondere auch solche, bei denen zwei feste und eine flüssige Phase koexistieren. Ein solcher Tripelpunkt, bei dem unser gewöhnliches Eis mit einer anderen Eisart (Eis 3) und mit Wasser im Gleichgewichte ist, liegt bei D (-22^0 C, 2200 Atm.). Dort schließt die Kurve $D\,F$ an, die sich auf das Gleichgewicht des Eises 3 mit Wasser bezieht. Ein dritter Tripelpunkt (Gleichgewicht zwischen drei verschiedenen Eisarten) liegt bei E (-37^0, 2240 Atm.). Die Kurven $E\,D$, $E\,G$, $E\,H$ beziehen sich auf die Gleichgewichte zwischen je zwei Eisarten.

Auch die Kurve $O\,A$ kann infolge der Polymorphie in mehrere Stücke zerfallen. Das ist z. B. beim Schwefel der Fall.

Die Tripelpunkte entsprechen Gleichgewichten zwischen drei Phasen, und zwar:

A (95°, Druck sehr klein) rhombischer und monokliner Schwefel, Dampf;

B (120°, Druck sehr klein) monokliner und flüssiger Schwefel, Dampf;

D (151°, 1280 Atm.) rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel.

Die Kurven *O A*, *A B*, *B C*, *A D*, *B D*, *D E* geben wieder Drucke und Temperaturen an, bei denen im Gleichgewichte zwei Phasen existieren können. Die durch die Kurven und die Koordinatenachsen begrenzten Flächen stellen die Existenzgebiete der einzelnen Phasen dar (z. B. *A B D* das des monoklinen Schwefels).

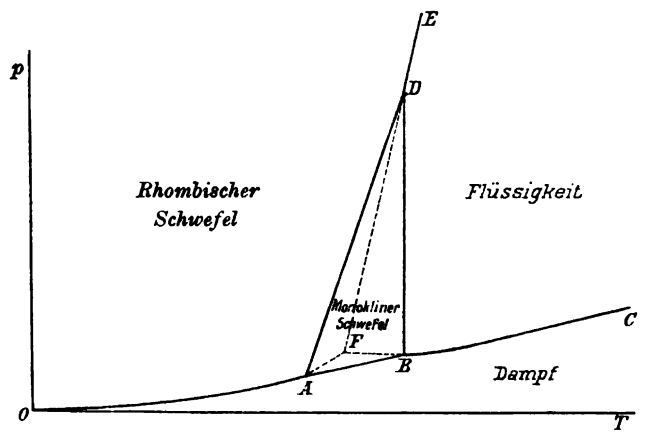


Abb. 2.

Die Kurven *A D* und *B D* steigen sehr steil auf, was besser aus den angegebenen Zahlen als aus der der Raumersparnis wegen etwas verzeichneten Abbildung hervorgeht. Das tritt immer ein, wenn die Umwandlungswärme groß und die Volumänderung klein ist; das ist aber bei allen bekannten Schmelzvorgängen und bei den meisten Umwandlungen polymorpher fester Stoffe der Fall (die Umwandlung von Eis 1 in Eis 2 oder 3 bildet allerdings eine Ausnahme). Daraus folgt dann, daß die Temperaturen, bei denen zwei feste Phasen oder eine feste und eine flüssige Phase im Gleichgewichte stehen, durch mäßige Druckänderungen sehr wenig beeinflußt werden. Daher kann man für Drucke, die sich von einer Atmosphäre nicht allezuweit unterscheiden, und wenn es auf Hundertelgrade nicht ankommt, eine ganz

bestimmte Temperatur als Schmelzpunkt bezeichnen. Ebenso kann man unter den erwähnten Voraussetzungen meistens von einer ganz bestimmten Temperatur (dem Umwandlungspunkte) sprechen, bei dem zwei feste Phasen nebeneinander existieren können; unterhalb dieser Temperatur ist die eine Phase nicht beständig (z. B. monokliner Schwefel), oberhalb derselben die andere (z. B. rhombischer Schwefel).

Die polymorphen Formen eines festen Körpers können recht zahlreich sein. So sind z. B. von Ammonnitrat zwischen Zimmertemperatur und 130° vier Formen bekannt, die alle innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles stabil sind. Die Umwandlungspunkte liegen bei 33°, 84° und 125°.

So zerfällt also das Gebiet der festen Zustände, welches unten durch die Dampfdruckkurven und rechts durch die Schmelzkurven begrenzt wird, in eine Anzahl von Flächen, die den einzelnen polymorphen Formen angehören. Es fragt sich noch, ob diese Flächen sich bis links zur Ordinatenachse und oben ins Unendliche ausdehnen. Die Mehrzahl der Chemiker wird diese Frage gegenwärtig wohl bejahen. Aber es darf nicht verschwiegen werden, daß der hervorragendste Spezialforscher auf diesem Gebiete (Tammann) zu einer anderen Ansicht über die Grenzen des festen Zustandes gekommen ist. Um diese Ansicht zu begreifen, müssen wir zunächst den Unterschied zwischen festen und flüssigen Stoffen genauer ins Auge fassen. Gewöhnlich gründet man die Unterscheidung darauf, daß feste Körper eine bestimmte Form haben, Flüssigkeiten aber die Form des Gefäßes annehmen, also auf die Leichtigkeit, mit der die Teilchen gegeneinander verschoben werden können. Dieser Unterschied ist aber unbefriedigend. Wenn man hocherhitztes Glas allmählich abkühlt, so wird es immer dickflüssiger und starrer, ohne daß man einen bestimmten Zeitpunkt angeben könnte, wo es aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Hiedurch unterscheidet sich das Erstarren des Glases scharf von dem des Wassers. Es ist daher logisch anzunehmen, daß Glas beim Abkühlen nicht aus einem Zustande in einen anderen übergeht, sondern nur seine Eigenschaften quantitativ ändert, wie es ja alle Körper bei Temperaturänderungen tun. Wir können das Glas bei Zimmertemperatur als eine Flüssigkeit betrachten, deren Teilchen besonders wenig verschiebbar sind. Diesbezüglich unterscheidet sich das Glas nur quantitativ vom Glyzerin, welches ja auch bei hohen Temperaturen viel dünnflüssiger ist als bei niederen. Man hat sich daher nach einem anderen Unterscheidungsmerkmal zwischen festen und flüssigen Körpern umgesehen und es darin gefunden, daß Flüssig-

keiten sich nach allen Richtungen gleich verhalten (isotrop sind), kristallisierte Körper aber nicht (anisotrop sind). Das gilt auch für regulär kristallisierte Körper; diese sind zwar optisch isotrop, aber nicht bezüglich Elastizität und Spaltbarkeit. Hienach sind die amorphen festen Körper zu den Flüssigkeiten zu rechnen; sie zeigen alle keinen Schmelzpunkt, sondern werden beim Erhitzen allmählich weicher. Dagegen sind die sogenannten flüssigen und fließenden Kristalle, die zum Teil so leicht beweglich wie Olivenöl, aber optisch anisotrop sind und bei einer bestimmten Temperatur plötzlich in isotrope Flüssigkeiten übergehen, zu den festen Körpern zu rechnen. Bei dieser Abgrenzung der Aggregatzustände wäre es allerdings zweckmäßig, die Worte fest und flüssig zu vermeiden und von isotrop und anisotrop zu reden; aber das ist bisher nicht durchgeführt.

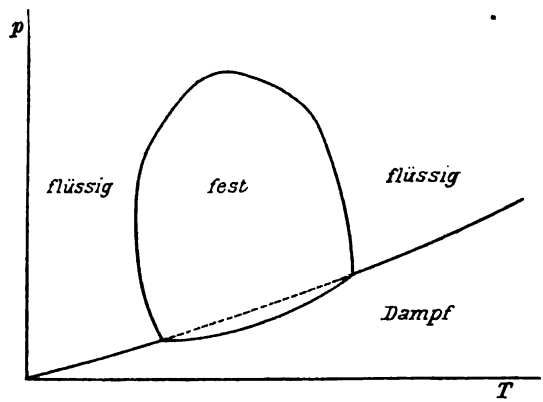


Abb. 3.

Tammann nimmt nun die durch Abb. 3 dargestellten Grenzen des festen (anisotropen) Zustandes an. Hiedurch wird die Tatsache dargestellt, daß viele Flüssigkeiten bei starker Abkühlung glasartig fest werden, während sie bei mäßiger Abkühlung kristallisieren. Der Bereich des festen Zustandes zerfällt natürlich in die Felder der einzelnen polymorphen Formen. Das wesentliche der Tammannschen Auffassung ist, daß es für jeden Stoff tiefe Temperaturen geben muß, bei denen er auch bei kleinen Drucken aus dem festen (kristallisierten) in den flüssigen (amorph-glasigen) Zustand übergeht, und ebenso hohe Drucke, bei denen er bei jeder Temperatur flüssig bleibt.

Die vorstehende Darstellung der möglichen Zustände nach der Phasenregel bezieht sich nur auf stabile Gleich-

gewichtszustände. Die wirklichen Zustände sind aber dadurch nicht erschöpft. Denn das Gleichgewicht stellt sich nicht immer rasch ein und manchmal sogar so langsam, daß es gar nicht leicht ist, zu erkennen, daß ein bestehender Zustand nicht stabil ist. So kann Wasserdampf überkaltet werden; die Kondensation tritt dann oft plötzlich ein, wenn Staubteilchen oder Gasionen dazukommen (vgl. Gewitterregen und Hagel). Flüssiges Wasser kann man über den Siedepunkt erhitzen (Siedeverzug) oder unter seinen Schmelzpunkt abkühlen; die Erstarrung tritt aber sofort ein, wenn man einen Eissplitter hineinwirft. Diese Wirkung von Keimen ist eine sehr allgemeine. Ist einmal eine Spur der Phase da, die sich beim Gleichgewichte bilden muß, so geht die Umwandlung viel leichter, als wenn diese Phase vollständig fehlt. Unterkühltes Wasser kann natürlich auch verdampfen. Solange die Eisbildung nicht eintritt, ist also ein Gleichgewicht zwischen unterkühltem Wasser und Dampf möglich, entsprechend der Kurve *AC* in Abb. 1, die eine direkte Fortsetzung der Kurve *AB* bildet. Allgemein hat die unbeständige Form den höheren Dampfdruck. Denn sie muß das höhere Potential haben, und muß daher auch mit einem Dampf von höherem Potential oder größerer Arbeitsfähigkeit, also mit einem Dampf von größerer Dichte im Gleichgewichte stehen. Aus dem gleichen Grunde muß auch eine instabile Form die größere Löslichkeit haben. Formen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, haben dagegen gleiche Löslichkeit und gleichen Dampfdruck. Diese Sätze sind oft wichtig, um die stabile und die instabile Form als solche zu erkennen, wenn die Umwandlung so langsam verläuft, daß man sie schwer direkt nachweisen kann. Ein weiteres Kriterium dafür bildet der Satz, daß jeder Vorgang möglich ist, der Arbeit leisten kann.

Instabile Gleichgewichte, die sich beim Schwefel durch das Ausbleiben der Bildung des monoklinen Schwefels ergeben, sind in Abb. 2 verzeichnet. Der rhombische Schwefel kann über seinen Umwandlungspunkt erhitzt werden und gibt dann die Dampfdruckkurve *AF*. *F* ist ein Tripelpunkt, bei dem rhombischer, flüssiger und dampfförmiger Schwefel im Gleichgewicht sind; bei der zugehörigen Temperatur (114°) schmilzt also der rhombische Schwefel. *FB* ist dann die Dampfdruckkurve des unterkühlten flüssigen Schwefels, *FDE* gibt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des rhombischen Schwefels vom Druck an. In Abb. 3 bedeutet die gestrichelte Linie die (in diesem Gebiet einem instabilen Gleichgewicht entsprechende) Dampfdruckkurve der Flüssigkeit.

Die Möglichkeit, instabile Formen überhaupt zu erhalten, findet ihren Ausdruck in dem von Ostwald ausgesprochenen Gesetz der Umwandlungsstufen, welches sagt, daß aus einer instabilen Form nicht direkt die stabilste, sondern die nächst stabilere entsteht. Versetzt man z. B. eine Kalziumsalzlösung mit Ammonkarbonat bei Zimmertemperatur, so erhält man nicht gleich die unter diesen Umständen stabilste Form des Kalziumkarbonats (den Kalkspat); vielmehr entsteht zunächst eine amorphe löslichere Fällung, die sich allmählich in Kalkspat verwandelt. Eine Form (Arragonit), die stabiler und weniger löslich ist als die amorphe, aber weniger stabil als Kalkspat, erhält man beim Fällen in der Hitze; unter der Flüssigkeit geht der Arragonit dann allmählich in Kalkspat über, aber nicht, wenn er abfiltriert und getrocknet wurde.

Die Geschwindigkeit solcher Umwandlungen hängt überhaupt sehr von der Natur der Stoffe und den sonstigen Umständen ab. Für dieselben Phasen kann man sagen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit, die beim Umwandlungspunkt natürlich Null ist, von dort mit sinkender Temperatur zuerst zunimmt, dann aber abnimmt. Bei genügend tiefer Temperatur werden alle Umwandlungsgeschwindigkeiten so gering, daß sie praktisch gleich Null sind. Hiedurch kann man auch das glasige Erstarren vieler kristallisationsfähiger Flüssigkeiten bei rascher Abkühlung erklären, ohne die Tammannsche Auffassung zu Hilfe zu nehmen. Man durchläuft die Temperaturen unter dem Schmelzpunkt so rasch, daß für die Bildung der hier stabilen Kristalle keine Zeit ist; bei tiefer Temperatur tritt dann keine Umwandlung ein, obwohl das erhaltene Glas nicht der stabile Zustand ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß auch Phasen wichtig sein können, die innerhalb der untersuchten Temperaturen und Drucke nirgends stabil sind. Das gilt z. B. für den gelben Phospor. Seine Instabilität ergibt sich daraus, daß er löslicher und flüchtiger ist als roter Phosphor. Dieser Schluß wird auch durch die Erfahrung bestätigt. Bei Zimmertemperatur ist der gelbe Phosphor allerdings haltbar, wenn er nicht belichtet wird. Im Licht überzieht er sich mit rotem Phosphor; aber das geht sehr langsam. Durch Katalysatoren (Jod) kann man die Umwandlung beschleunigen. Mit steigender Temperatur steigt aber die Umwandlungsgeschwindigkeit. Demgemäß wandelt man technisch den gelben Phosphor durch Erhitzen auf 250—300° in roten um. Höhere Temperaturen (350°) sind technisch nicht anwendbar, weil dann die Umwandlung zu heftig wird. Daß man bei

der Darstellung des Phosphors zuerst den weißen bekommt, ist ein Beleg für das Gesetz der Umwandlungsstufen. Auch das Glas ist wahrscheinlich (jedenfalls bei der Temperatur des Erweichens) ein instabiler Körper. Das zeigt die Erscheinung des Entglasens, die bei der Temperatur des Erweichens bisweilen eintritt und auf der Bildung kristallisierter Stoffe beruht.

Die Phasenregel hat sich in vielen Fällen als ein sehr nützlicher Führer zur Aufklärung dieser Verhältnisse erwiesen, z. B. bei der Zinnpest, einer Krankheit, welche bisweilen im strengen Winter die Zinngeräte (z. B. Orgelpfeifen) befällt. Sie besteht darin, daß das Zinn zu Pulver zerfällt; wenn der Zerfall an einer Stelle angefangen hat, so verbreitet er sich von dort aus weiter. Die chemische Untersuchung des Pulvers zeigte, daß es reines Zinn war. Es handelte sich also nicht um eine Einwirkung der Atmosphärilien. Wohl aber zeigte das Pulver eine viel kleinere Dichte als das gewöhnliche Zinn (daher der Zerfall). Es handelte sich also um zwei Zinnformen. Entweder mußte also das gewöhnliche Zinn unter allen Umständen instabil sein, dann konnten Zinngeräte bei jeder Temperatur verderben; oder es mußte ein Umwandlungspunkt existieren. Dieser wurde in der Tat bei 20^0 gefunden. Über 20^0 ist das gewöhnliche Zinn stabil. Unter dieser Temperatur kann es aber in das pulverige graue Zinn übergehen. Bei Zimmertemperatur ist diese Gefahr noch sehr gering (geringe Umwandlungsgeschwindigkeit). Mit sinkender Temperatur wächst die Gefahr bis -48^0, wo die Umwandlungeschwindigkeit ein Maximum hat. Hat der Zerfall begonnen, so muß man das Pulver sorgfältig beseitigen, um dem Weiterschreiten Einhalt zu tun. Die Gegenwart einer Zinnsalzlösung erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr.

Die Bestimmung des Umwandlungspunktes wurde u. a. auch nach einer Methode vorgenommen, die den Begriff der Arbeitsfähigkeit einer chemischen Veränderung gut illustriert. Steckt man zwei verschiedene Metalle in eine Salzlösung, so bekommt man im allgemeinen ein galvanisches Element, welches einen elektrischen Strom liefern und daher auch Arbeit leisten kann. Das gleiche gilt auch, wenn man die beiden Formen des Zinns als Elektroden in eine Zinnsalzlösung taucht. Unterhalb des Umwandlungspunktes muß sich im Element das gewöhnliche in graues Zinn verwandeln. Das geschieht in der Weise, daß das gewöhnliche Zinn in Lösung geht, wodurch es zum negativen Pol des Elementes wird. Die gleiche Menge Zinn scheidet sich als graues Zinn auf der anderen Seite

aus. Beim Gleichgewicht kann die Umwandlung keine Arbeit leisten; beim Umwandlungspunkt muß daher die elektromotorische Kraft des Elementes Null werden. Oberhalb des Umwandlungspunktes kann die Umwandlung des grauen Zinns in das gewöhnliche Arbeit leisten; dann wird das graue Zinn der negative Pol.

Es ist vielleicht von Interesse, an der Hand der Gesichtspunkte der Phasenlehre die Möglichkeit der Herstellung von Diamanten zu betrachten. Von den drei Kohlenstofformen kann nur je eine stabil sein. Zwischen 1000 und 3000° ist die stabile Form der Graphit, weil die anderen sich in Graphit verwandeln. Bei tieferern Temperaturen weiß man nichts sicheres, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein ist; darum kommen sie auch für Umwandlungen nicht in Betracht. Demgemäß ist, wenn nicht etwa in diesem Falle Druckänderungen die Umwandlungstemperaturen stark verschieben, die Bildung von Diamant nur möglich auf Grund des Gesetzes von den Umwandlungstufen. Man muß zuerst den festen Kohlenstoff als solchen zerstören, indem man ihn verdampft, schmilzt oder in Lösung bringt. Dann muß man die Bedingungen aufsuchen, unter denen die Wiederabscheidung des festen Kohlenstoffes nicht in der stabilen, sondern in der Diamantform erfolgt, und endlich muß man die gebildeten Diamanten sehr rasch auf niedrige Temperaturen abkühlen, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit praktisch Null ist.

Wir haben bisher immer nur einen Bestandteil angenommen, und es könnte scheinen, daß die so erhaltenen Ergebnisse nur theoretisches Interesse haben, weil man ja praktisch fast immer an der Luft arbeitet. In der Tat ändert das aber so gut wie nichts an den Erscheinungen, solange die Luft mit dem betrachteten Stoff nicht reagiert und sich in ihm nicht erheblich löst. Für die Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen können wir die Luft einfach als die äußere Begrenzung ansehen, welche den Druck ausübt. Für die Dampfdrucke kommt aber in Betracht, daß in verdünnten Gasen das Potential eines Bestandteiles fast nur von seinem Partialdruck abhängt. Es kommt also auf andere daneben vorhandene Gase praktisch nicht an, und alle früheren Erörterungen bleiben sehr annähernd richtig, wenn man statt des Druckes des Dampfes seinen Partialdruck in Luft setzt.

Der Fall zweier Bestandteile im allgemeinen ist naturgemäß viel verwickelter. Bei vier Phasen hat man keine Freiheit; Gleichgewicht ist also nur bei einem bestimmten

Druck, einer bestimmten Temperatur und bestimmter Zusammensetzung der Phasen möglich (vierfacher oder Quadrupelpunkt). Zum Beispiel können Eis, Kochsalz (in Form des Hydrates $NaCl.2H_2O$), Kochsalzlösung und Wasserdampf nur bei — 22° neben einander existieren; die Kochsalzlösung muß dann 23·6 % NaCl enthalten; der Wasserdampf muß einen bestimmten, aber wegen seiner Kleinheit noch nicht gemessenen Partialdruck haben. Fällt eine Phase (z. B. Eis) weg, so haben wir eine Freiheit. Es sind also Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen möglich; bei einer bestimmten Temperatur ist aber alles andere bestimmt. Mit anderen Worten: Es gibt für jede Temperatur eine gesättigte Kochsalzlösung; ihre Zusammensetzung und daher auch ihr Dampfdruck hängen von der Temperatur ab, haben aber für eine bestimmte Temperatur einen bestimmten Wert. Lasse ich noch das feste Kochsalz weg, so habe ich zwei Freiheiten, d. h. es gibt Kochsalzlösungen von verschiedener Temperatur und verschiedener Konzentration. Der Dampfdruck hängt sowohl von der Temperatur als von der Konzentration ab und hat erst dann einen bestimmten Wert, wenn Temperatur und Konzentration einen bestimmten Wert haben. Fällt endlich auch der Wasserdampf weg, so habe ich drei Freiheiten; d. h., ich kann Kochsalzlösungen von verschiedener Konzentration herstellen, sie auf verschiedene Temperaturen bringen und verschiedenen Drucken aussetzen. Natürlich werden alle diese Veränderungen dadurch begrenzt, daß bei bestimmten Werten dieser Größen eben neue Phasen auftreten können. Zur Darstellung aller Umwandlungen braucht man ein räumliches Modell, in dem die Gleichgewichte von vier Phasen durch Punkte, von drei Phasen durch Kurven, von zwei Phasen durch Flächen, die Existenzgebiete einzelner Phasen durch Räume dargestellt werden. Bei mehr Bestandteilen würde man zur Darstellung aller Beziehungen einen mehr als dreidimensionalen Raum brauchen; man hilft sich dadurch, daß man die Erscheinungen nur partienweise darstellt, so daß man nur zwei oder drei Veränderliche hat.

Aus diesem weiten Gebiete kann ich nur einzelne Beispiele herausgreifen.

Beim Kalkbrennen mit Außenfeuerung hat man zwei Bestandteile und drei Phasen, also eine Freiheit. Es sind also Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen möglich. Bei einer bestimmten Temperatur ist aber alles bestimmt, daher auch der Partialdruck des gebildeten CO_2. Steigt dieser Partialdruck über den zum Gleichgewicht nötigen Wert, so verbindet sich CO_2 mit CaO; sinkt er

darunter, so zerfällt Ca CO_3. Man kann also die Zersetzung des Ca CO_3 vollständig machen, wenn man dafür sorgt, daß der Partialdruck des CO_2 immer unter dem Gleichgewichtsdruck bleibt; das macht man, indem man die Kohlensäure absaugt, sei es mit einer Pumpe oder durch Herstellung eines natürlichen Zuges. Bei Innenfeuerung (Einfüllung von Kohle in den Kalkofen) gilt für den Partialdruck genau dasselbe.

Wir wollen ferner zwei Bestandteile (z. B. Blei und Zinn) betrachten, die sich im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis mischen, fest aber nur gesondert auftreten. Ferner wollen wir über eine Freiheit verfügen, indem wir einen bestimmten Druck (z. B. den Atmosphärendruck) voraussetzen. Wir tragen ferner den Prozentgehalt der Flüssigkeit an Zinn als Abszissen auf und die Temperaturen als Ordinaten.

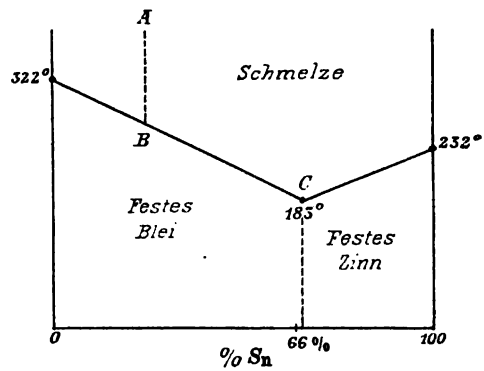


Abb. 4.

Dadurch ist alles dargestellt, was sich ändern kann. Die Abszissen 0 und 100 entsprechen reinen Metallen; die zugehörigen Ordinaten geben die Temperaturen an, bei der Flüssigkeit und fester Körper im Gleichgewichte stehen, also den Schmelz- und Erstarrungspunkt. Sind beide Metalle da, und bilden sie eine flüssige und eine feste Phase, so bleibt (da über den Druck schon verfügt ist) eine Freiheit; d. h. es sind Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen möglich, zu jeder Temperatur gehört aber eine bestimmte Zusammensetzung der Schmelze. Sind zwei feste Phasen da, so verschwindet diese Freiheit; es ist also Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Zusammensetzung der Schmelze möglich (eutektischer Punkt). Wir bekommen also zwei Kurven, die an einem Punkt zusammentreffen. Die Kurven stellen die durch Auflösung von

Fremdkörpern in einer Flüssigkeit eintretenden Gefrierpunktserniedrigungen dar. Unterhalb der Kurven ist die Flüssigkeit instabil. Diese Darstellung gibt unmittelbar alle Erscheinungen beim Erstarren der Legierung, wenn nur Gleichgewichtszustände auftreten. Kühlt man die Schmelze, deren Zusammensetzung und Temperatur durch *A* gegeben ist, ab, so durchläuft man zunächst die durch *A B* dargestellten Zustände. In *B* kann neben der Schmelze festes Blei existieren, unterhalb *B* kann die Schmelze nicht existieren. Entzieht man also bei *B* Wärme, so tritt nicht Sinken der Temperatur, sondern Ausscheidung von festem Blei ein. Hiedurch wird aber die Schmelze bleiärmer, entspricht also jetzt einem weiter rechts gelegenen Punkt, bei dem die Gleichgewichtstemperatur tiefer liegt. Nun bewirkt Wärmeentziehung wieder eine Abkühlung, bis wieder Bleiausscheidung eintritt, u. s. f. Kurz, die aufeinanderfolgenden Zustände werden durch die Kurve *B C* dargestellt. Die Temperatur sinkt kontinuierlich, es scheidet sich fortwährend Blei aus (dabei können sich auch größere Kristalle bilden), und die Schmelze wird immer bleiärmer.*) So gelangt man bis *C*. Dieser Punkt entspricht der tiefsten Temperatur, bei der überhaupt Flüssigkeit existieren kann. Daneben können beide festen Metalle da sein. Setzt man also die Entziehung von Wärme fort, so kann die Temperatur nicht sinken, sondern es scheiden sich festes Blei und Zinn in dem dem Punkte *C* entsprechenden Verhältnisse aus, bis alles erstarrt ist. Bei dieser gleichzeitigen Abscheidung der Metalle entsteht ein sehr feinkörniges Gemisch, die sogenannte eutektische Mischung. Dieser Verlauf der Erstarrung drückt sich auch in der mikroskopischen Struktur der Legierungen aus.

Eine Schmelze mit mehr als 66% Zinn würde zuerst Zinn und dann die eutektische Mischung ausscheiden. Beim Schmelzen treten dieselben Vorgänge in umgekehrter Reihe auf. Hierauf beruht die Reinigung des bleihältigen Kupfers durch teilweises Schmelzen, da die eutektische Schmelze wegen des hohes Schmelzpunktes des Kupfers wenig Kupfer enthält.

Treten auch Verbindungen zwischen den Bestandteilen auf, so werden die Erscheinungen mannigfaltiger, wie dies Abb. 5 für Gold und Aluminium zeigt. Man hat hier eine Reihe von eutektischen Punkten, bei denen zwei feste Körper mit der Schmelze koexistieren.

Genau dasselbe wie für flüssige Legierungen gilt aber auch für beliebige Lösungen. Man sieht ja sofort, daß man eine flüssige Blei-Zinn-Legierung als eine Lösung von Blei

*) Das gleiche geschieht in der Pb-Ag-Legierung beim Pattinsonieren, wo man das ausgeschiedene Blei rechtzeitig von der Ag-reicheren Schmelze trennt.

in flüssigem Zinn oder auch als eine Lösung von Zinn in flüssigem Blei auffassen kann. Ist die Lösung dann bei einer bestimmten Temperatur mit festem Blei im Gleichgewicht, so kann man sie eine an Blei gesättigte Lösung nennen, geradeso wie man von einer gesättigten Salzlösung spricht. Man sieht auch, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper existiert. Eine konzentrierte Salzlösung scheidet beim Abkühlen Salz aus, eine verdünnte aber Eis (siehe Meerwasser); man kann geradeso gut flüssiges (geschmolzenes) Salz wie Wasser als Lösungsmittel betrachten.

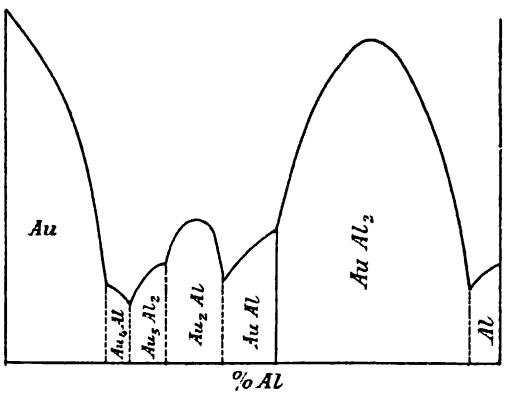


Abb. 5.

Jeder Erstarrungspunkt und jede Löslichkeit ist ein Gleichgewicht zwischen einer festen und flüssigen Phase; daraus folgt auch, daß die Löslichkeit nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch davon abhängt, in welcher Form der feste Körper vorliegt. Verschiedene polymorphe Formen, verschiedene Hydrate desselben Salzes haben verschiedene Löslichkeit. Ein Knick in der Löslichkeitslinie bedeutet nicht etwa, wie man früher vielfach gemeint hat, eine Änderung in der Natur der Lösung, sondern eine Änderung der neben der Lösung befindlichen festen Phase (vergl. $Na_2 S O_4$).

Noch verwickelter werden die Erscheinungen, wenn auch feste Lösungen auftreten, wie das z. B. bei kohlenstoffhaltigem Eisen der Fall ist. Das reine Eisen bildet zwei polymorphe Formen: α-Eisen, welches unterhalb 850° stabil ist (Klavierdraht) und keinen Kohlenstoff auflösen kann, und β-Eisen, welches über 850° stabil ist und Kohlenstoff auflösen kann; die festen Lösungen von Kohlenstoff in β-Eisen heißen Martensit und sind sehr hart. Martensit verwandelt sich beim Abkühlen in α-Eisen und Zementit ($Fe_3 C$) mit der Härte 6 (za. 7% C). Geradeso wie der

Erstarrungspunkt des flüssigen Eisens durch steigenden *C*-Gehalt herabgedrückt wird, wird auch der Umwandlungspunkt des β-Eisens herabgedrückt, wenn es durch Kohlenstoffaufnahme in Martensit übergeht.

Gehen wir nun von flüssigem Eisen aus, so wird beim Abkühlen zuerst Graphit ausgeschieden, wenn der *C*-Gehalt über 4·0 % beträgt. Kohlenstoffärmeres Eisen gibt aber nicht Abscheidung von reinem Eisen, sondern von Martensit, das kohlenstoffärmer ist (höchstens 2 % *C*) als die Schmelze. Hiedurch wird die Schmelze kohlenstoffreicher. Enthält das flüssige Eisen mehr als 2 % *C*, so muß endlich der Punkt erreicht werden, wo sich Graphit und Martensit nebeneinander ausscheiden (bei 1130°).

Bleiben wir nun beim Martensit, so verhält er sich wie eine Lösung, aus der sich α-Eisen und Zementit abscheiden können. Ist er kohlenstoffarm (unter 0·8 %), so scheidet er beim Abkühlen α-Eisen aus, ist er kohlenstoffreich, Zementit. Schließlich kommt man zum eutektischen Punkt, wo sich ein inniges Gemenge von α-Eisen und Zementit bildet. Dieses führt den Namen Perlit. Eisen von weniger als 0·8 % *C* geht also bei langsamem Abkühlen in ein Gemenge von α-Eisen und Perlit über. Kühlt man aber rasch ab, so hat das Martensit keine Möglichkeit, sich umzuwandeln; man bekommt ein hartes Produkt. Durch Anlassen erhöht man die Umwandlungsgeschwindigkeit und bewirkt so die Bildung von α-Eisen und Perlit.

Eisen mit 2—4·3 % *C* gibt zunächst Graphit und Martensit, dann ein Gemenge von Zementit und Perlit. Auch hier kann man durch rasches Abkühlen beim sehr harten Martensit stehen bleiben. *C*-reicheres Eisen scheidet zunächst Graphit und Martensit ab, die bei tieferer Temperatur in Martensit + Zementit (fein verteilt), bei noch tieferer in Zementit + Perlit übergehen (graues Gußeisen). Bei rascher Erstarrung kann man es aber dahin bringen, daß sich direkt Zementit in größeren Krystallen ausscheidet (weißes Gußeisen).

Die Eigenschaften der Eisenproben werden überdies noch dadurch beeinflußt, daß Oberfläche und Inneres tatsächlich nicht gleichmäßige Abkühlung erfahren. So kann z. B. die Abscheidung der zuerst auftretenden Körper vorwiegend an der rascher abkühlenden Oberfläche erfolgen.

Änderungen der Eigenschaften mit der Zeit sind theoretisch immer denkbar, wenn das Produkt instabile Stoffe enthält (z. B. Martensit). Inwieweit sie wirklich eintreten, hängt von der glücklicherweise meist sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit ab.

Die Darstellung der möglichen Umwandlungen nach der Phasenlehre gestattet, wie Sie sehen, einen tieferen Ein-

blick in die Ursachen der je nach der Herstellungsweise verschiedenen Eigenschaften der erhaltenen Produkte. Sie gestattet aber auch, neue Methoden zu finden. So handelt es sich z. B. bei der Verarbeitung des Karnallits ($K Cl . Mg Cl_2 . 6 H_2O$) darum, daraus möglichst billig $K Cl$ zu gewinnen. Die übliche Methode ist die Behandlung mit wenig Wasser. Die Untersuchung der Existenzbedingungen des Karnallits hat noch andere mögliche Methoden erkennen lassen. So zerfällt Karnallit bei 168°, so daß $^3/_4$ des $K Cl$ sich in fester Form ausscheiden, während $^1/_4$ zusammen mit dem $Mg Cl_2$ und dem H_2O eine flüssige Phase bilden. Wenn auch dieses Verfahren gegenüber dem bisherigen sich nicht als vorteilhaft erwiesen hat, so beweist das nichts gegen die Nützlichkeit einer Auffassung, die alle möglichen Wege systematisch aufzusuchen gestattet.

Besonderen Reiz, aber auch besondere Schwierigkeiten, hat die Anwendung der Phasenlehre auf geologische Probleme. Hier hat man mit großen Druckänderungen zu rechnen, und es darf daher der Einfluß des Druckes nicht vernachlässigt werden. So kann sich z. B. die lösende Wirkung des Wassers am Grunde eines tiefen Meeres von der an der Oberfläche beträchtlich unterscheiden. Meist hat man ferner mit ziemlich vielen Bestandteilen zu tun. Aber im wesentlichen bleiben die Verhältnisse doch dieselben. Man kann aus zweckmäßig angestellten Laboratoriumsversuchen z. B. Aufschlüsse darüber gewinnen, in welcher Reihenfolge sich die Mineralien aus einem Schmelzfluß abscheiden, und kann so ein genaueres Bild von der Geschichte unserer Erde gewinnen, wenn man überhaupt an die Ewigkeit der Naturgesetze glaubt. Auf die Möglichkeit, daß Zustände erhalten bleiben, die nicht einem Gleichgewichte entsprechen, muß allerdings entsprechend Rücksicht genommen werden. Aber man kann z. B. ziemlich unbedenklich schließen, daß die Schichten des Staßfurter Salzlagers, die Loeweït $Mg Na_2 (SO_4)_2 . 2 H_2O$ enthalten, oberhalb 43° trocken geworden sein müssen. Denn unterhalb dieser Temperatur geht der Loeweït mit Wasser in Astrakanit $Mg Na_2 (SO_4)_2 . 4 H_2O$ über.

Im ganzen ist die Phasenregel wohl mit einer vorzüglichen Registratur zu vergleichen, die alles leicht einzureihen und miteinander in Beziehung Stehendes leicht aufzufinden gestattet. Ein Gang durch eine Registratur ist aber im allgemeinen nicht besonders kurzweilig. So muß ich schon zufrieden sein, wenn es mir wenigstens gelungen sein sollte, Sie davon zu überzeugen, daß es sich da um eine wirklich nützliche Art handelt, die Tatsachen zu betrachten.

Über die Konstitution und die Synthese chemischer Verbindungen.

Vortrag, gehalten am 15. Jänner 1906 von Professor **Zd. H. Skraup.** *)

Mir ist die Aufgabe zugefallen, Ihnen die Prinzipien der chemischen Konstitutionslehre und der chemischen Synthese vorzuführen. Wenn ich an die Überfülle von Konstitutionsmöglichkeiten, wie sie heute sichergestellt ist, und an die Tausende von Methoden der Konstitutionsbestimmung denke, welche der chemischen Synthese zur Verfügung stehen, andererseits die Zeit in Betracht ziehe, welche mir zur Verfügung steht, so gehe ich mit der Überzeugung an mein Thema, daß ich die Aufgabe zu lösen nicht imstande bin.

Ich fühle mich in der Lage eines Konzertzeichners, der in weniger Sekunden eine Landschaft skizzieren soll, als der Künstler sonst Tage und Wochen braucht, und habe ich auch mit allem Nachteil eines solchen Konzertkünstlers zu rechnen. Auch ich fürchte, daß die groben, wenig zusammenhängenden Striche, zu denen ich genötigt bin, ein unvollkommenes Bild liefern werden, und daß diejenigen von Ihnen, die von unserem Gegenstande in weiterer Entfernung sind, es nicht deutlich erkennen, dafür jene, die der Sache nahe stehen, nur die Lücken sehen werden.

Wenn ich nun zur Sache selbst übergehe, so sei vor allem bemerkt, daß in einem Zyklus der modernen Chemie Konstitution und chemische Synthese etwas aus dem Rahmen fällt.

---

*) Die Drucklegung von Vorträgen, die für ein ganz bestimmtes Publikum berechnet waren, wird vielen überflüssig erscheinen. Ich füge noch zu, daß bei diesem Vortrag Modelle und verschiedenfarbige bewegliche Formelbilder benützt wurden, die eine eindringlichere Darstellung ermöglichten, als es an dieser Stelle der Fall ist.

Die Zeit, in der diese Lehren modern genannt wurden, ist vorbei. Die wichtigsten theoretischen Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie sind in den letzten Jahren weniger in Konstitutionsfragen als auf chemisch-physikalischem Gebiete gemacht worden, und mancher Vertreter der physikalischen Chemie blickt auf die ältere Richtung mit einer gewissen wohlwollenden Überlegenheit herab. In manchen Kreisen hat auch der Umstand, daß die Entwicklung der Farbenindustrie und verwandter Zweige den wissenschaftlichen Methoden in die Laboratorien der chemischen Fabriken Eingang verschafft hat, und daß auch außerhalb der Industriellenkreise mit solchen Methoden Vermögen erworben worden sind, wie mir vorkommt, einen Schatten auf die Konstitutionsfragen geworfen. Und darum ist es nicht ganz überflüssig, sich vorerst klar zu werden, was das Vordringen der physikalisch-chemischen Richtung in neuerer Zeit zu bedeuten hat, und in welcher Beziehung die ältere und die neue Richtung stehen.

Ganz allgemein genommen, können Veränderungen im wissenschaftlichen Betriebe einmal lediglich bedeuten, daß bis dahin vernachlässigte Zweige eine sorgfältigere Pflege gewinnen und deshalb in den bis dahin bevorzugten eine Verlangsamung eintritt. Oder es kann auch durch Gewinnung neuer theoretischer Gehaltspunkte eine Umprägung älterer Theorien eintreten und das Alte im Neuen ganz aufgehen.

Ob letzteres gilt, ob die moderne physikalisch-chemische Richtung die ältere strukturchemische ganz aufzunehmen imstande ist, hierüber wird sicherlich die vorurteilsloseste Entscheidung auf physikalisch-chemischem Boden selber zu finden sein.

Erinnern Sie sich an die wesentlichsten Ergebnisse der vorhergegangenen Vorlesungen.

Sie haben bei Besprechung der Gleichgewichtsgesetze, Reaktionsgeschwindigkeiten etc. eine nicht sehr große Zahl von mathematischen Formeln kennen gelernt, welche nicht bloß für einen speziellen Fall, sondern für ungezählte andere gültig sind. Und die Zusammenfassung so vieler und so weit auseinanderliegender Einzelheiten in wenige Formeln ist ein ganz außerordentlich großer Gewinn.

Wenn man aber diese Formeln betrachtet, dann sieht man, daß in diesen Koeffizienten vorkommen, oder daß diese zu Konstanten führen, die formal gleich, im numerischen Werte aber doch verschieden sind. Und so ist der Geschwindigkeits-Koeffizient der Inversion des Rohrzuckers ein anderer als der des Milchzuckers.

Die Gleichgewichtserscheinungen verändern sich, wenn bei der Esterbildung der Aethylalkohol durch einen homologen ersetzt wird, sie sind bei primären Alkoholen anders als bei sekundären und tertiären u. s. f.

Die Koeffizienten ändern sich mit den reagierenden Stoffen; sie sind von der stofflichen Natur der reagierenden Stoffe abhängig, und der mathematische Ausdruck kann nicht darüber wegtäuschen, daß eine völlige Erkenntnis des Vorganges doch dann erst erreicht ist, wenn eine Erklärung für die stoffliche Verschiedenheit gefunden worden ist.

Und nehmen wir den kaum wahrscheinlichen Fall an, die physikalische Chemie hätte sich ganz selbständig auf ihre heutige Stufe entwickeln können, während die Strukturtheorie und alle die Theorien, die dieser vorhergegangen sind, rückständig geblieben wären, so würden die Formulierungen der physikalischen Chemie die Notwendigkeit ergeben, die stoffliche Verschiedenheit zu ergründen und das auszubilden, was wir die Konstitutionslehre nennen.

Wenn diese deshalb kritisch behandelt wird, so kann nicht ihre Notwendigkeit angezweifelt werden, es kann sich nur darum handeln, ob die von ihr eingenommenen Grundlagen die richtigen sind, und wie weit sie sich ihrem Endziele schon genähert hat.

Chemische Konstitution und chemische Synthese sind Kapitel, welche ineinandergreifen. Konstitutionsfragen werden niemals als erledigt angesehen, ehe nicht eine Synthese die Schlüsse, die auf anderen Wegen gemacht worden sind, bestätigt.

Die chemische Konstitution einer chemischen Verbindung wird durch eine Formel ausgedrückt, die dem Kundigen nicht nur über die chemische Zusammensetzung, sondern auch über eine Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften Aufschluß bringt. Die Formel zeigt an, welche Dampfdichte der Stoff hat, wie weit er Dampfdruck und Gefrierpunkte erniedrigt, ob er sauer, alkalisch oder neutral reagiert, wie er sich beim Eingriff oxydierender, reduzierender und anderer Mittel verhält, in welche neue Stoffe er übergehen kann. Wir werden aus der Formel sehr oft über die Farbe des Stoffes, über seinen Geruch, seinen Geschmack aufgeklärt, wir werden physiologische Wirkungen erblicken können, wir erfahren oft, ob der Stoff optisch aktiv ist u. dgl. Die Formel ist also gewissermaßen eine Legitimation oder eine Art Programm. Sie

ist ein Programm im ausgesprochensten Sinne, wenn es sich darum handelt, den Stoff synthetisch darzustellen.

Die Synthese im modernen Sinne des Wortes wäre ohne unsere Vorstellungen über die Konstitution chemischer Verbindungen in den allerhäufigsten Fällen überhaupt nicht möglich, die Synthese bringt andererseits Beweise, ob unsere Ansichten über die chemische Konstitution, das Programm, von dem wir ausgegangen sind, richtig sind oder nicht.

Die Konstitutionsformel ist der Planskizze vergleichbar, die ein Maschinen-Ingenieur von einer bestehenden Maschine entwirft und berechnet, die Synthese ist der Konstruktion und Montage der Maschine vergleichbar, wie sie auf Grund der Planskizze durchgeführt wird.

Die vielen Vorteile der Konstitutionsformeln bringen auch eine Unbequemlichkeit mit sich.

Das Programm der Konstitution ist natürlich umso reichhaltiger, je mannigfaltiger die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sind, je komplizierter der einzelne Fall ist. Und es ist keine Aussicht vorhanden, daß durch eine grundlegende Änderung der chemischen Theorien jemals eine wesentliche Vereinfachung der chemischen Formeln erfolgen wird.

Die Lehre von der Konstitution stützt sich in erster Linie auf die Tatsache, daß es ungefähr 80 chemische Stoffe gibt, die als unzerlegbar gelten. Das sind die chemischen Elemente, und das letzte Ziel ist, die Eigenschaften der Stoffe auf die Eigenschaften der Elemente zurückzuführen. In der allerjüngsten Zeit hat Ramsay aus dem rätselhaften Radium Helium abgeschieden, und wenn beide Stoffe Elemente sind, wie mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, haben wir es mit der Verwandlung von einem Element in das andere zu tun.

Das erstemal also mit einer experimentellen Stütze der ungefähr 80 Jahre alten Hypothese, daß die verschiedenen Elemente Modifikationen eines Grundstoffes im allgemeinsten Sinne des Wortes und infolgedessen verwandelbar wären.

Das Radium und das Helium sind Stoffe, die infolge ihrer Seltenheit in das Geltungsgebiet der Lehre von der Konstitution chemischer Verbindungen nicht gekommen sind und wahrscheinlich auch nicht so bald kommen werden.

Es drängt sich aber die Frage auf, ob ähnliche Umwandlungen auch bei bekannteren Elementen voraussichtlich sind, und wenn das der Fall wäre, welchen Einfluß dies auf die Konstitutionsfrage haben müßte.

Nun, daß wir so bald etwa Kohlenstoff in Wasserstoff oder Stickstoff in Eisen verwandeln oder sie als aus anderen unbekannten Elementen zusammengesetzt erkennen werden, dafür ist wenig Aussicht vorhanden. Aber angenommen, es wird dies möglich, und es erweisen sich die genannten oder andere Elemente als verwandelbar, so wird dadurch doch noch in keiner Weise die Tatsache berührt, daß jedes Element unter bestimmten Bedingungen, und das sind diejenigen, die wir bis heute kennen gelernt und beobachtet haben, sich so verhält, als wenn es nicht verwandelbar wäre. Und für diese, die häufigsten Verhältnisse wird die neue Erkenntnis von der Verwandelbarkeit nur einen nebensächlichen, vielleicht keinen Einfluß haben.

Und wie es sich gestalten würde, wenn eines oder das andere Element sich als zusammengesetzt erweisen sollte, dafür haben wir ein klassisches Beispiel bei den Cyanverbindungen. Das Cyan ist ein zusammengesetztes Radikal, welches bei sehr vielen chemischen Reaktionen die Rolle eines Elementes spielt. Diese Ähnlichkeit ist so groß, daß man in früherer Zeit in voller Kenntnis der Verhältnisse für das Cyan ein besonderes Zeichen eingeführt hat. Und tatsächlich lassen sich viele Reaktionen ganz übersichtlich ausdrücken, wenn man in den Betrachtungen das Cyan nicht als ein zusammengesetztes Radikal betrachtet, sondern als ein Element ansieht.

Unsere Ansichten über die Konstitution würden vertieft und erweitert, aber nur in wenig Richtungen aufgegeben werden.

Bei unseren heutigen Vorstellungen über die Konstitution stützen wir uns weiter auf die Annahme von Atomen, das sind kleinste Teilchen der Elemente, die sich durch verschiedenes Gewicht unterscheiden.

Die chemische Atomtheorie ist zu wiederholtenmalen angezweifelt worden, schon Schelling hat dies getan, und in neuester Zeit haben die Energetiker, Ostwald an der Spitze, ihre Entbehrlichkeit zu wiederholtenmalen betont. Weiter sind bei den radioaktiven Stoffen Erscheinungen bekannt geworden, die als Beweise gegen die Atomtheorie gedeutet werden. Neuerlich hat Ostwald gezeigt, daß das Gesetz der konstanten Proportionen ohne die Annahme diskreter Atome aus den Konsequenzen der Phasenlehre erklärt werden könne.

Wenn man dies auch zugibt, so ist es doch mehr als zweifelhaft, ob andere Tatsachen, deren Erklärung im Gewand der atomistischen Hypothese leicht anschaulich, ohne diese ebenso leicht zu erklären sind. Und wenn das

einmal alles so weit gekommen sein sollte, dann werden sicherlich viele Begriffe der Atomtheorie diese überdauern, gerade so, wie so viele kalorische Begriffe sich in die moderne Wärmetheorie hinübergeschlichen haben.

Wenn wir nun endlich daran gehen, die Grundsätze der Konstitutionslehre zusammenzufassen, dann verdient erwähnt zu werden, daß streng genommen eine Zufälligkeit die Ursache ist, daß eine Konstitutionslehre in der jetzigen Form überhaupt besteht. Denn nehmen wir an, daß z. B. der Wasserstoff mit Kohlenstoff nur eine einzige Verbindung geben würde, ebenso Kohlenstoff mit Sauerstoff und ebenso die anderen Elemente untereinander ebenfalls nur zu zweien und nur zu einer einzigen Verbindung sich vereinigen, so hätten wir einige tausend chemische Verbindungen, die chemisch durch ihre bloße qualitative Zusammensetzung vollkommen genügend erklärt wären, und für die wir weitere Theorien überhaupt nicht brauchten. Wir brauchten dann auch die Wage nicht.

Dieser bequeme Zustand existiert nicht, im Gegenteil, die chemischen Elemente verbinden sich mit einander in einer Fülle von Kombinationen, deren Grenzen, anstatt bei weiterer Entwicklung der Wissenschaft deutlicher zu werden, sich immer weiter entfernen. Zu dieser außerordentlichen Mannigfaltigkeit, welche für die Chemie charakteristisch ist, weil wir sie nicht bloß im allgemeinen annehmen, sondern ihr auch zahlenmäßig nachgehen können, und welche ihrer Entwicklung in Vergangenheit und Zukunft bestimmte Richtung gibt, Regeln beizubringen, ist Aufgabe der Konstitutionslehre. Wenn dies trotz der erwähnten außerordentlichen Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit möglich geworden, ist das dem Umstand zu verdanken, daß, wenn auch jede der verschiedenen chemischen Verbindungen ganz besondere chemische und physikalische Merkmale hat, durch welche sie sich von allen anderen unterscheidet, doch auch Familienähnlichkeiten auftreten.

Die erste theoretische Grundlage ist deshalb, wie auch in anderen Wissenschaftsgebieten, der Analogiebegriff.

Solche Analogien reichen weit zurück; die Spekulationen der Alchimisten beruhten auf solchen, ebenso die phlogistische Theorie, und in der ersten chemischen Theorie finden wir auch schon die Anfänge der Konstitutionslehre.

Nehmen wir z. B. die Salze der Schwefelsäure H_2SO_4, welche seit den ältesten Zeiten bekannt sind, z. B. den Eisenvitriol und den Zinkvitriol und andere.

$$\begin{array}{ll} FeSO_4 & ZnSO_4 \\ FeSO_3 & FeSO_3. \end{array}$$

Alle diese Salze geben mit Baryt- und Kalksalzen Fällungen, viele haben ähnlichen Geschmack und ähnliche Kristallform. Wir können diese Salze durch direkte Einwirkung der Metalle auf die Schwefelsäure, wir können alle diese Salze aus den anderen Salzen darstellen. Dabei wird Wasserstoff durch Metall oder ein Metall durch ein anderes ersetzt, der Rest SO_4 bleibt aber.

Aus diesem übereinstimmenden Verhalten kann man nun den Schluß ziehen, daß der Schwefel mit dem Sauerstoffe in einer näheren Beziehung steht als diese zwei Stoffe zu dem Metall und dem Wasserstoff, und wir sind berechtigt, in den Sulfaten eine aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Gruppe anzunehmen. Und diese Konstitutionsfrage ist gelöst, ohne daß wir irgendwelche Annahmen über Atome und Atomgewichte machen müssen. Sie kommt in ein präziseres Gewand, wenn wir Annahmen über Atome und Atomgewichte machen. Sie wäre natürlich nicht berechtigt, wenn nur ein einziges Sulfat existieren würde.

Bei anderen Salzen, denen der schwefeligen Säure, findet man übereinstimmend mit dem Metall einen Rest SO_3 verbunden, und für diesen gelten dieselben Schlüsse wie für den Rest SO_4 in den Sulfaten.

Wir können die Schwefelsäure in schwefelige Säure relativ leicht verwandeln und umgekehrt die Sulfate in Sulfite; wir können also eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Resten SO_3 und SO_4 annehmen.

Wie in dem einen sehr einfachen Fall die Ähnlichkeit der Zusammensetzung, die Ähnlichkeit der Darstellung und die Ähnlichkeit chemischen Verhaltens zu einer Ähnlichkeit der Formel führt, ist das auch in den kompliziertesten Fällen so.

Wenn wir zum Beispiel finden, daß Benzol, Toluol und andere Kohlenwasserstoffe, mit starker Salpetersäure behandelt, in ihrer Zusammensetzung in gleicher Weise verändert werden und diese entstandenen Nitroverbindungen bei chemischer Veränderung sich alle in gleicher und bestimmter Weise verhalten, können wir durch Anwendung derselben Grundsätze wie bei den Vitriolen in den Nitroverbindungen die Gruppe NO_2, die Nitrogruppe annehmen. In anderen Verbindungen finden wir wieder die Gruppe NO. Wir nennen diese Nitrosoverbindungen.

$C_6H_5NO_2$ $C_7H_7NO_2$
C_6H_5NO C_7H_7NO.

Ähnlich, wie wir Sulfate in Sulfite und umgekehrt verwandeln können, kann man auch diese Nitroverbindungen in Nitrosoverbindungen und verkehrt umwandeln.

Durch ganz anologe Betrachtungen von Zusammensetzungen der Verbindungen und ihrer Verwandlungen in andere findet man in den Alkoholen dieselbe Gruppe OH, die wir in den anorganischen Basen annahmen, finden wir weiter, daß in den organischen Verbindungen Atomgruppen eine ähnliche Rolle spielen wie die Elemente.

K	OH	C_2H_2	OH
K	NO_3	C_2H_5	NO_3
H_2	SO_4	C_2H_5	SO_4.

Durch ganz dieselben Betrachtungen gelangt man schließlich dahin, in komplizierten Verbindungen, wie den Diazoverbindungen, eine Atomgruppe N_2 anzunehmen.

Durch ähnliche Überlegung wie jene, die zu der Reihe der Sulfate verschiedener Metalle und zu der Gruppierung von Sulfat und Sulfit eines und desselben Metalles führten, kam man zu den hererologen und heterologen Reihen der organischen Chemie, man gelangte endlich zu der Annahme von Typen, d. i. einfacher Verbindungen, auf welche man komplizierte zurückführt.

Eine ganz wesentliche Zuschärfung bekamen solche Betrachtungen durch die Beobachtung, daß es chemische Verbindungen gibt, die bei gleicher Zusammensetzung und Molekulargewicht doch verschieden sind.

Es ist bekannt, daß die enge Lebensfreundschaft, die Liebig und Wöhler verbunden hat, aus einem Streit herauswuchs, den sie darüber führten, ob die Knallsäure und die Cyansäure dieselbe Zusammensetzung haben können, und in welchem, wie auch sonst öfter, der bedächtigere Wöhler Recht behalten hatte.

Bei der Erklärung solcher isomerer Verbindungen spielen Analogieschlüsse keine oder doch nur eine untergeordnete Rolle. Wie die Methodik hier sich gestalten muß, wird am besten ein spezieller Fall erkennen lassen, und Sie werden es nicht übelnehmen, wenn dieser ein Schulbeispiel ist.

Wir kennen u. a. zwei in ihren physikalischen Eigenschaften grundverschiedene Stoffe, die 2 Kohlenstoff-, 6 Wasserstoffatome und 1 Sauerstoffatom enthalten. Dieses lehrt die Analyse, und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß Polymerie nicht vorliegt. Der eine dieser Stoffe ist der Weingeist, der andere der Dimethyläther. Da dieselbe Zahl und Art von Atomen zwei verschiedene chemische Stoffe liefert, kann die Verschiedenheit nicht anders als durch die Annahme erklärt werden, daß die elementaren Atome in jedem einzelnen Falle eine besondere Anordnung haben.

Diese Anordnung läßt sich nun auf Grund des verschiedenen chemischen Verhaltens auch feststellen.

Wir finden folgendes:

Dimethyläther wird durch metallisches Natrium gar nicht geändert. Weingeist aber gibt Wasserstoff ab und nimmt dafür Natrium auf und verwandelt sich in schöne weiße Kristalle. Die chemische Analyse zeigt die Formel $C_2 H_5 ONa$. Sie zeigt also, daß ein Wasserstoffatom, und nur eines, durch Natrium ersetzt worden ist.

Wir sind deshalb berechtigt anzunehmen, daß im Weingeist von den 6 Wasserstoffatomen eines von besonderer Art ist, und daher drücken wir dies so aus, daß wir die Formel $C_2 H_5 OH$ schreiben. Im Dimethyläther ist dem Natrium gegenüber kein Wasserstoffatom von besonderer Art, alle sechs sind gleich.

Wir erwärmen weiter beide Stoffe, Weingeist und Dimethyläther, mit Jodwasserstoff. Wir erhalten schwere Öle, die angenehm riechen, die sich aber durch verschiedene Siedepunkte und auch durch die Zusammensetzung unterscheiden. Das Öl aus Weingeist hat die Formel $C_2 H_5 J$, das aus Dimethyläther $CH_3 J$. Die Mengen beider Stoffe sind tatsächlich so groß, daß der ganze Kohlenstoffgehalt in die jodhältigen Verbindungen übergegangen ist. Wir sehen nun den bemerkenswerten Unterschied, daß beim Weingeist die Kohlenstoffatome beisammen geblieben sind, beim Dimethyläther aber nicht, daß bei diesem eine Spaltung eingetreten ist, bei welcher der Dimethyläther, der 2 C enthält, in 2 Moleküle einer einfachen Verbindung mit je 1 C übergegangen ist.

Wenn wir jetzt diese jodhältigen Stoffe mit Na behandeln, so finden wir, daß beide keinen Wasserstoff gegen Na mehr austauschen.

Und wenn wir uns die Veränderung beim Weingeist zurechtlegen, so zeigt sich, daß 1 H und 1 O ausgetreten und durch J ersetzt worden ist und gerade das durch Na ersetzbare H-Atom weggegangen ist.

Wir sind also berechtigt, im Weingeist eine Atomgruppe OH anzunehmen, welche durch J ersetzt werden kann, und in welcher der H durch Metalle, wie Natrium, ersetzt werden kann. Der Weingeist ist also als Verbindung zu betrachten, in welchen ein Rest Aethyl C_2H_5 mit Sauerstoff verbunden und dieser wieder mit H verbunden ist.

Im Dimethyläther steht die Sache anders. Bei der Einwirkung von JH ist auch Sauerstoff verdrängt worden, es ist aber dabei ein Zerfall der Verbindung eingetreten. Aus dem Dimethyläther, der 2 C enthält, haben wir 2 Mol.

einer Verbindung erhalten, die nur 1 C enthält. An die Stelle des 1 O aber sind 2 J getreten, und wir können uns vorstellen, der Sauerstoff hat die beiden Reste CH_3 früher vereinigt, er ist durch 2 J Atome ersetzt worden, und das bewirkte den Zerfall. Dieses wird dadurch noch sicherer, als wir auf Umwegen in 2 Mol. CH_3 J die beiden J durch O ersetzen und so wieder zum Dimethyläther gelangen können.

Die Isomerie der zwei Stoffe, Weingeist und Dimethyläther, können wir jetzt erklären. Der Weingeist ist ein Stoff, in welchem der Sauerstoff einmal mit H, das anderemal mit $C_2 H_5$ verbunden ist, der Dimethyläther O, welcher zwei Reste CH_3 vereinigt.

Diese Verbindung CH_3 J, das Jodmethyl, können wir nun verschiedenartigen Prozessen unterziehen, wir werden sie zum Beispiel in Chlormethyl CH_3 Cl, in Brommethyl CH_3 Br überführen und finden nun bei diesen Verbindungen das Gemeinsame, daß das Kohlenstoffatom stets andere vier Atome bindet.

Wir können aus dem Jodmethyl CO_2 Kohlendioxyd, CS_2 Schwefelkohlenstoff, wir können Blausäure CNH darstellen und finden nun für den Kohlenstoff, daß er von manchen Elementen vier Atome, von anderen, wie O und S, nur zwei zu binden vermag. Und aus diesen Verhältnissen läßt sich ein verschiedenes Maß der Verbindungsfähigkeit oder Wertigkeit für die Elemente ableiten. Wir werden den Kohlenstoff als vierwertig, den N als dreiwertig, H, Cl, Br und J als einwertig, O und S als zweiwertig bezeichnen können.

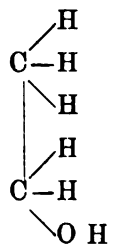
IV	IV
CH_3 J	CO_2
CH_3 B_2	CS_2
CH_3 Cl	CNH
CH_3 H	
CH_3 OH	

Man kann nun mit dem Methyljod aber noch andere Umsetzungen vornehmen. Wir können in demselben das J durch CN ersetzen und können durch eine Reihe von Umsetzungen, die wir in ähnlicher Weise vornehmen, in der Verbindung CH_3 CN den Stickstoff durch H_3 und 1 O ersetzen und gelangen zu einem Stoff, dem wir infolge dieser Umsetzungen die Formel CH_3 CH_3O geben müssen. Dieser ist nun aber nichts anderes als der Weingeist.

Wir stehen vor einer gewissen Schwierigkeit. Wir haben den Alkohol als einen Stoff bezeichnet, der das Radikal $C_2 H_5$ enthält, und wir haben ihn aus dem Methyläther

dargestellt, welcher wieder das Radikal CH_3 enthält. Die Schwierigkeit wird in einfachster Weise umgangen, wenn wir annehmen, im Radikal C_2H_5 ist das Radikal CH_3 enthalten, wir können nun anstatt C_2H_5 schreiben CH_3CH_2, und die Formel des Alkohols, in dem wir das Hydroxyl schon angenommen haben, ist dann CH_3CH_2OH.

Zu ganz demselben Schluß kommen wir auf anderem Wege, denn wir können den Weingeist in die Essigsäure verwandeln, in welcher wir das Radikal CH_3 deshalb annehmen müssen, da wir sie auch aus der früher erwähnten Methylverbindung CH_3CN gewinnen können.



In der so entwickelten Formel des Weingeistes erweist sich der Kohlenstoff ebenso als vierwertig wie im Methan, im Methyljodid und den anderen bloß ein Kohlenstoffatom enthaltenden Stoffen.

Was für diesen Fall sich herausstellt, gilt ganz allgemein.

Mit verschwindenden Ausnahmen erweist sich der Kohlenstoff in allen Verbindungen als vierwertig.

Man kann die entwickelten Formulierungen noch in anderer Weise stützen.

Den Methyläther können wir aus Methyljodid und Methylalkohol aufbauen (Synthese).

Wir können aus dem Weingeist durch Zerfall Methan, Methyljodid und Methylalkohol herstellen (Abbau).

Kurzum, wir haben zwei Hauptmethoden, den Abbau in einfache, den Aufbau aus einfachen Stoffen, und je mehr solche Beweisführungen möglich sind, desto sicherer wird die Formulierung.

Dieselbe Reaktionsfolge, die uns vom Methyljodid zum Aethylalkohol führt, führt uns vom Weingeist zum Alkohol mit drei, von diesem zum Alkohol mit vier und zu Alkoholen mit beliebig vielen Kohlenstoffatomen, deren Konstitution durch ihre Entstehung sichergestellt ist.

Wir können mit diesen und anderen komplizierten Stoffen Abbaureaktionen ausführen und dergestalt wieder

zu Stoffen von niedriger Zusammensetzung und bekannter Konstitution kommen.

Wie man vom Sumpfgas oder anderen Methylverbindungen zu den höchstzusammengesetzten Verbindungen der Fettreihe gelangen und diese wieder durch Abbaureaktion in niedere verwandeln und aus dem Verlauf der Reaktionen auf die Konstitution Schlüsse ziehen kann, so ist das in anderer Weise auch möglich.

In ganz derselben Weise können wir die aromatischen Verbindungen aus dem Benzol aufbauen, auf das Benzol zurückführen und ihre Konstitution erschließen, wenn wir die des Benzols als gegeben erachten oder durch neue Reaktionen ermitteln.

Was bei Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, gilt, gilt auch von solchen, die Stickstoff, Schwefel und andere Elemente enthalten.

Es hätte vielen Reiz, auf die Konsequenzen einzugehen, welche aus der Konstitutionslehre auf die Zahl der chemischen Formen gezogen werden können. Ich muß mir das mit Rücksicht auf die kurzbemessene Zeit versagen. Nur eines möchte ich hervorheben. Jede besondere Form der Verkettung der Atome bedingt besondere neue Möglichkeiten.

Speziell bei den organischen Verbindungen ist ein Grunddogma die Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffes, so daß, wenn ein C mit beliebigen, etwa den Radikalen a, b, c, d verbunden ist, nur eine Form möglich sein sollte.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese Gleichwertigkeit in allen jenen Fällen nicht anzuzweifeln ist, solange zwei der Radikale identisch sind, aber aufhört, wenn alle Reste verschieden sind.

Wenn wir das Methan nehmen, in welchem alle Wasserstoffatome gleich gebunden sind, dann wird der Austausch eines oder zweier Wasserstoffatome gegen andere Gruppen immer in derselben Weise vor sich gehen, Isomere sind nicht möglich.

Im Aethan, dem nächst höheren Kohlenwasserstoff, wird der Austausch keinen Unterschied geben, wenn ein Wasserstoff ersetzt wird, es tritt aber schon eine Verschiedenheit ein, wenn zwei Wasserstoffe ersetzt werden.

Im nächst höheren Kohlenwasserstoff wird aber schon der Ersatz eines Wasserstoffatoms in verschiedener Weise vor sich gehen können.

$$CH_4 \qquad \begin{matrix} CH\,\overset{\times}{H}\,\overset{\times}{H} \\ CH\,H\,\overset{\times}{H} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3\times \\ CH_2\times \\ CH_3 \end{matrix}$$

Ob die Millionen, ja Milliarden Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und die sich von ihnen ableitenden Alkohole, Chloride etc., die wir auf Grund unserer Theorie auf dem Papiere uns herstellen können, wirklich existenzfähig sind, oder ob, was sehr wahrscheinlich ist, unsere Theorie in irgend einer Weise Grenzen findet, das sich auszumalen und zu erörtern wäre sehr reizvoll, würde aber allein mehr Zeit in Anspruch nehmen, als mir im ganzen gestattet ist.

Nach unseren Theorien sind 2 Kohlenwasserstoffe mit 4, 3 mit 5, 5 mit 6 Kohlenstoffatomen, 802 mit 13 Kohlenstoffatomen möglich. Bei den noch höheren steigt die Anzahl in die Millionen. Noch höher die der Alkohole.

Stecknadeln zeigen größere Unterschiede, als manche solcher Isomerien haben werden.

In dem Maße, als die Konstitution der Verbindungen verwickelter ist, desto komplizierter ist die Ermittlung derselben. Um die Konstitution von Alkohol zu ermitteln, sind etwa sechs chemische Vorgänge notwendig, nicht viel weniger, um die des Methyläthers festzustellen.

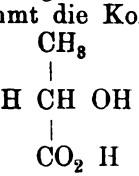
Nehmen wir nun an, ein Stoff von komplizierter Zusammensetzung wäre gleichzeitig Alkohol und Äther, d. h. er enthielte sowohl die Atomgruppierung, die für den Alkohol charakteristisch ist, wie die dem Äther eigentümliche, so haben wir nicht nur die für jede Gruppe notwendigen Reaktionen auszuführen, sondern noch weit mehr, weil die Reaktion der einen Gruppe die der anderen beeinflussen kann.

Und so ist es zu erklären, welche Unsummen von Arbeit die Ermittlung komplizierter Stoffe macht, wie Dezennien notwendig waren, um die Konstitution des Indigo aufzufinden, wie die des Chinins eben nur als wahrscheinlich gelten kann und die des Morphins noch immer nicht ermittelt ist.

Zu diesen Schwierigkeiten kommen aber noch andere.

Wislicenus hat bei Untersuchung der im Muskelsaft vorkommenden Milchsäure gefunden, daß diese ihren physikalischen und manchen chemischen Eigenschaften nach von der zum Beispiel in der sauren Milch auftretenden Gärungsmilchsäure verschieden ist, daß aber alle jene Erscheinungen, die für die Konstitution in Betracht kommen, bei beiden Säuren in ganz gleicher Weise auftreten.

Beiden Säuren kommt die Konstitutionsformel



zu.

Nehmen wir an, wir würden auf einer Ebene räumliche Gebilde abbilden, wie einen Würfel, eine Pyramide oder ein Prisma. Da können wir zu ganz denselben Bildern kommen, wenn zufälligerweise die eine Fläche die zur Projektion kommt, in allen der Fälle gleich ist. Wir würden die räumliche Verschiedenheit der Gebilde überhaupt nicht erkennen, einfach weil wir nur in der einen Ebene projiziert und den Raum nicht berücksichtigt haben.

Ähnliches könnte nun bei der Milchsäure auch der Fall sein. Sind die Atome bestimmte Größen, so müssen sie einen Raum einnehmen und ebenso die Moleküle, zu welchen sie sich vereinigen. Die räumliche Verschiedenheit kommt aber in unseren Konstitutionsformeln nicht zum Ausdruck, und deshalb kann sie uns entgangen sein.

Die Vermutung, daß die Verschiedenheit der zwei Milchsäuren auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist, die Wislicenus ausgesprochen hat, fand ein Jahr darnach in der stereochemischen Hypothese von le Bell — van' t Hoff eine glänzende Bestätigung.

Auch hier muß ich mich mit Andeutungen begnügen.

Wenn die chemischen Verbindungen räumlich aufgefaßt werden sollen, so ergibt sich für die einfachste organische Verbindung, das Sumpfgas, als Raumbild ein Tetraeder, in dessen Mitte der Kohlenstoff sich befindet, und nach dessen Ecken die Valenzen verteilt sind, mit welchen er andere Elemente und Gruppen bindet. Ich verzichte natürlich, den Fall erschöpfend darzustellen.

Wir stellen uns nun das am Modell vor.

Es sollen verschiedenfarbige Kugeln verschiedene Elemente oder auch Gruppen vorstellen, welche mit dem Kohlenstoff verbunden sind.

Sind alle Kugeln gleich, oder ist nur eine oder zwei oder drei verschieden, so kommen wir zu denselben räumlichen Gebilden, nicht aber, wenn alle vier ungleich sind. Das trifft nun bei der Milchsäure wirklich zu. Denn in dieser haben wir mit dem 1 Kohlenstoffatom, welches wir asymmetrisch nennen, die vier verschiedenen Gruppen CH_3 H, OH und CO_2 H verbunden, und unter Annahme dieser räumlichen Verbindung können wir die Verschiedenheit dieser zwei Milchsäuren erklären.

Wir kennen gegenwärtig drei Milchsäuren, eine ist optisch rechts, die zweite links drehend, die dritte inaktiv. und diese inaktive läßt sich in die beiden aktiven spalten. Das eine Modell zeigt die spiralige Anordnung im Sinne des Uhrzeigers, die anderen im entgegengesetzten, und wir können uns vorstellen, daß das zirkularpolarisierte Licht durch die

eine Anordnung nach rechts, durch die andere nach links gedreht wird, daß, wenn ein Gemisch beider Säuren vorliegt, die Drehung der einen die der anderen aufheben wird.

Was für die Milchsäure gilt, gilt von hunderten von organischen Verbindungen, die ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Wir kennen alle oder fast alle in drei Modifikationen, wie die Milchsäure, und haben ihre Verschiedenheit räumlich aufzufassen.

Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ist eine besondere Art der Verkettung; eine solche schafft neue Komplikationen, und diese werden natürlich wieder um so größer sein, als die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome größer wird. So haben wir bei einem asymmetrischen Atom 2 Formen, bei 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen 3 Formen, bei 4 aber 16 Formen.

Wie man die räumlichen Konfigurationen in einzelnen Fällen bestimmt, das auseinanderzusetzen ist für jeden einzelnen Fall nichts weniger wie einfach.

Das Prinzip ist aber im wesentlichen doch auch wie bei der Ermittelung planer Formeln: der Aufbau aus einfachen Verbindungen, der Abbau komplizierterer Formen und endlich die Überführung isomerer Formen ineinander.

Endlich kommen gewisse Reaktionen in Betracht, aus welchen eine räumliche Entfernung oder Näherung von Gruppen wahrscheinlich wird.

Beispiel: Fumarsäure und Molekülsäure (Formeln und Modelle).

Auch die räumliche Isomerie hat nicht nur theoretisches Interesse, sondern, wenn auch erst in der Zukunft, praktische Bedeutung. Eine Reihe der wichtigsten Stoffe, die Zuckerarten, Eiweißstoffe und Alkaloide, besitzen asymmetrische Kohlenstoffatome, und demzufolge eine ganz bestimmte stereochemische Konstitution. Und es ist daher wahrscheinlich, daß wir auch diese nachbilden müssen, wenn wir wollen, daß etwa das synthetische Chinin der Zukunft dieselbe Wirkung besitzt wie das aus den Pflanzen gewonnene. Wir wissen ja doch bei dem Zucker, daß nur eine ganz bestimmte stereochemische Struktur den Zucker gärungsfähig macht.

Welches Zutrauen können wir nun unseren Konstitutionsformeln schenken?

Ich meine natürlich nicht jene Fälle, in welchen ungenügende Versuche und allzukühne Folgerungen vorliegen, welche also auf Grund unserer theoretischen Grundlagen noch nicht sichergestellt sind, sondern ich meine, inwieweit sind die Grundlagen unserer Vorstellungen sicher? In ersterer

Beziehung sei erwähnt, daß für viele der wichtigsten Stoffe diese Unsicherheit besteht. Von dem Eiweiß ganz abgesehen, ist die Strukturformel des Rohrzuckers noch nicht bekannt, noch viel weniger die der Stärke. Ganz dasselbe gilt im allgemeinen von den Alkaloiden.

In der zweiten Beziehung ist zu bemerken, daß die Valenz der Elemente wechseln kann. Die konstante Valenz der Elemente ist längst aufgegeben, und was als Maximal, ja was als Valenz jedes einzelnen Elementes angesehen werden soll, ist gerade in neuerer Zeit Gegenstand eifriger Auseinandersetzung gewesen.

Die Folge dieser Unsicherheit ist aber nicht so groß, als man annehmen könnte.

Ob ein Element in einer bis dahin nicht untersuchten Verbindung mit einer anderen als der bis dahin angenommenen Valenz auftritt, geht meist schon ganz aus besonderen und eigentümlichen chemischen Reaktionen und Eigenschaften hervor. Und deshalb ist dadurch, daß wir in den Oxoniumverbindungen vierwertigen Sauerstoff annehmen, keineswegs zweifelhaft geworden, daß der Sauerstoff in den Alkoholen, Aldehyden und Carbonsäure zweiwertig auftritt und die auf dieser Basis aufgestellten Formeln richtig sind.

Eine andere Unsicherheit liegt darin, daß hie und da eine gewisse Konkurrenz zwischen räumlichen und Strukturformen besteht; ich brauche nur da die Diazooverbindungen zu nennen.

Die größten Schwierigkeiten für Konstitutionsbestimmungen liegen aber in der Tatsache, daß chemische, vor allen organische Verbindungen in ihrem Verhalten eine viel größere Beweglichkeit zeigen, als die starren Valenzbindungen in unseren Formeln vermuten lassen. Und diese Beweglichkeit zeigt sich schon bei sehr einfachen Reaktionen und bringt in Erinnerung, daß die grundlegende Anschauung, bei einem Austausch zwischen zwei Gruppen trete immer nur ein einfacher Platzwechsel ein, sehr oft irrtümlich ist, und daß jeder Schluß auf die Konstitution deshalb doppelt und mehrfach bestätigt werden muß.

So hat man aus dem primären Propylamin mit salpetriger Säure nicht den erwarteten primären, sondern den sekundären Alkohol erhalten. Daß dieser sekundär ist, geht aus seiner physikalischen Eigenschaft, wie dem Siedepunkt und aus seinem Verhalten bei der Oxydation, hervor.

Erst später zeigte sich, daß daneben auch der primäre Alkohol entsteht. Es bilden sich also beide in diesem Falle möglichen Formen, und vermutlich gilt das für alle ähnlichen Fälle, nur verschieben sich die Gleichgewichte

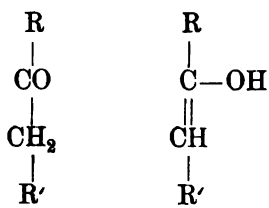
häufig derart, daß mit unseren, doch recht mangelhaften analytischen Methoden nur die eine Form nachzuweisen ist.

Dieselbe Beweglichkeit zeigt sich in anderen Fällen in einer anderen Weise, das ist die Erscheinung der Tautomerie, die fast so viele Namen hat, als sich Chemiker mit ihr theoretisch beschäftigt haben.

Sie zeigt sich nicht nur im Verlauf bei den Prozessen, bei welchen bestimmte Stoffe entstehen könnten, sondern bei den Stoffen selbst, je nachdem diese eine oder die andere Art von Reaktionen eingehen, selbst solche, bei welchen ein Eingriff kaum zu erwarten wäre.

Sie tritt nur dort auf, wo die sogenannte doppelte Bindung eines oder mehrerer elementarer Atome möglich ist.

Einer der bekanntesten Fälle ist der des Acetessigesters, und mit diesem stimmen im wesentlichen viele andere überein.



R und R′ können die verschiedenartigsten Radikale sein.

Der Acetessigester ist rund 40 Jahre bekannt, und erst, vor kurzem sind die Akten über ihn geschlossen worden.

Eine ganze Reihe von Reaktionen spricht dafür, daß der Acetessigester, so wie das die erste Formel wiedergibt, die Gruppe CO enthält, er also ein Keton ist, andere wieder, daß er wie die Alkohole die Gruppe OH enthält und Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen besteht. Der Streit der Meinungen hat sich schließlich dahin geklärt, daß beide Annahmen richtig sind und beide Formen bestehen.

Der freie Acetessigester hat die erste Formel, aber schon die Metallverbindung, die bei der Einwirkung von Natrium sich bildet, die zweite Formel, und selbst bei der sehr wenig eingreifenden Wirkung von Eisenchlorid tritt diese Enolisierung ein. Wenn man nun in Betracht zieht, daß schon die schwächsten chemischen Agentien so durchgreifende Änderungen herbeizuführen vermögen, werden Zweifel, ob auf chemischem Wege eindeutige Schlüsse überhaupt möglich sind, laut.

In diesen schwierigen Fällen gibt häufig die Ermittelung physikalischer Eigenschaften Aufschluß, die ermittelt werden können, ohne daß chemische Eingriffe eintreten.

Die zahlmäßige Feststellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Stoffe ist so alt wie Physik und Chemie. Schon frühzeitig sind Siedepunkte, Schmelzpunkte ermittelt worden, es wurden in den homologen Reihen Siedepunktdifferenzen und häufig auch Schmelzpunktdifferenzen festgestellt. Ebenso sind die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften ermittelt und mit der Konstitution der chemischen Stoffe in Verbindung gebracht worden. So finden wir bei isomeren Verbindungen, daß eine Häufung von Methylgruppen den Siedepunkt herabdrückt, daß, je nach dem die Hydroxylgruppe in primärer, sekundärer oder tertiärer Stellung sich befindet, der Siedepunkt immer niedriger wird. Die Molekularrefraktion ist für jede Doppelbindung höher wie bei einer einfachen, ebenso die einer dreifachen Bindung.

Und so hat die Ermittelung des optischen Brechungsvermögens beim Acetessigester und seinen Derivaten die erwähnte Entscheidung gebracht, so haben das elektrische Leistungsvermögen bei ungezählten anorganischen und organischen Verbindungen Aufschlüsse gebracht, die mit rein chemischen Methoden nicht oder nicht so einfach möglich gewesen wären. Es sei dabei kurz der sogenannten Kobaltaminsalze, der organischen Pseudobasen und Pseudosäuren gedacht, deren Konstitution erst von dem Momente an aus der Unbestimmtheit auftauchte, als physikalische Methoden angewendet worden sind.

Es wäre aber ganz irrtümlich, anzunehmen, die mimosenhaft labilen chemischen Verbindungen könnten nur auf physikalisch-chemischem Wege erschlossen werden.

Die physikalisch-chemische Bestimmung hat in verwickelten Fällen ebenso Grenzen wie die chemische. Geradeso wie konkurrierende chemische Gruppen die chemischen Eigenschaften beeinflussen, geradeso wie in homologen Kreisen die chemischen Eigenschaften sich verstärken und schwächen, so ist das bei physikalischen Eigenschaften der Fall und damit bei der physikalischen Konstitutionsbestimmung.

Man darf dabei vor allem nicht vergessen, daß erst dann, wenn auf chemischem Wege Konstitutionseinzelheiten erschlossen sind, diese in Beziehungen mit physikalischen Eigenschaften gebracht werden können. Die sogenannte ältere Richtung wird daher immer vorangehen müssen.

Wenn man aber bedenkt, wie jung die moderne physikalisch-chemische Richtung ist, und wie viele Erfolge

ihr die Konstitutionslehre schon zu danken hat, so ist gar nicht zu bezweifeln, daß jene noch viele neue Hilfsmittel bieten wird – bis vielleicht auf rein chemischem Gebiete wieder ganz neue Gesichtspunkte aufstoßen.

In neuester Zeit wird die Valenz und das, was wir als einfache, doppelte und dreifache Bindung annehmen, nach verschiedenen Richtungen hin genau untersucht. Es hat dies zu einer Reihe von Theorien geführt, die insbesonders auf anorganischem Gebiete wesentliche Fortschritte gebracht haben.

Das Wesentliche dieser Anschauungen, bei denen mit den verschiedensten Namen so gut wie dasselbe gemeint wird, ich brauche nur an Haupt- und Nebenvalenzen, Partial- und Komplexvalenzen zu erinnern, geht dahin, daß wir gewissen Elementen unter Umständen eine höhere Valenz zuschreiben, als aus ihren einfachsten Verbindungen hervorgeht. Es ist dies also gewissermaßen ein Überschuß von Valenz über das gewöhnliche Maß.

Man kann mit Sicherheit annehmen, daß diese Theorien, denen der Vorzug nicht abgesprochen werden kann, Erscheinungen zu erklären, für die ungezwungene Erklärungen nicht bestanden, sich noch weiterhin entwickeln und den Zusammenhang von Valenz und Affinität, der noch immer fehlt, ergeben werden.

Eine große Zahl chemischer Verbindungen wird nicht nur dadurch chemisch verändert, wenn sie mit anderen in Umsatz tritt, sondern sie kann auch freiwillig durch Abspaltung einfacher chemischer Verbindungen sich verändern, und solche freiwillige Verwandlungen sind eigentlich sehr häufig, nur tritt die Zersetzung nicht immer sehr deutlich auf. Die Zahl organischer Verbindungen, die freiwillig Wasser abspalten oder Salzsäure, ist gar nicht klein.

Laktone geben oft spontan Wasser ab, viele Halogenverbindungen spalten leicht Salzsäure ab, und eine der wichtigsten, das Chloroform, ist in absolut reinem Zustand nur kurze Zeit haltbar.

Und wenn man sieht, daß ein Chloratom ein Wasserstoffatom loszulösen imstande ist, dann genügt die übliche Annahme, dieses stünde struktur-chemisch oder sterisch in besonders begünstigter Stellung, nicht, man muß Anziehungskräfte annehmen, und infolgedessen kommt man zu dem Schlusse, daß mit unserer Annahme von Valenzen die Sache noch nicht zu Ende ist. Die Affinität des Chlors ist dadurch, daß es eine Valenz zur Bindung durch ein Kohlenstoffatom abgegeben hat, eben noch nicht erschöpft und ebenso nicht die Valenz des Wasserstoffes.

In unseren Konstitutionsformeln kommt all dieses nicht oder nur sehr gezwungen zum Ausdruck, und zweifellos werden wir einmal dahin aber kommen.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß alles das, was wir durch Wägungen und anderweitige Messungen festgestellt und in unseren jetzigen Betrachtungen niedergelegt haben, in diesen künftigen Formeln, wenn auch vielleicht in einem ganz anderen Gewande, bestehen bleiben wird.

Nachdem ich bei Besprechung der chemischen Konstitution naturgemäß ausschließlich theoretische Verhältnisse berücksichtigt habe, möchte ich, wenn ich jetzt auf die Synthese eingehe, zunächst mehr praktische oder doch allgemeine Gesichtspunkte festhalten.

Wir führen ebenso eine Synthese aus, wenn wir Zinkblende durch vorsichtiges Rösten in Zinkvitriol oder Schwefelkies auf demselben Wege in Eisenvitriol verwandeln, den Stickstoff der Atmosphäre in Ammoniak oder Salpetersäure überführen oder endlich aus Naphthalin Indigo, aus Formaldehyd Traubenzucker, aus Essigsäure Antipyrin darstellen.

Wenn man unter Synthese schlechtweg in der Regel die Synthese organischer Verbindungen versteht, hat das seinen Grund einmal darin, daß die organische Synthese einstmals in allgemein naturwissenschaftlicher Beziehung von großer Wichtigkeit gewesen ist. Die berühmte Synthese des Harnstoffes durch Wöhler hat ja gezeigt, daß die Ansicht, die im tierischen und pflanzlichen Organismus während der Lebenstätigkeit entstehenden Stoffe verdanken ihre Bildung einer geheimnisvollen Lebenskraft, unrichtig ist, und daß bei der Entstehung von Zucker, Alizarin, Coffein und Harnsäure im Organismus keine anderen Kräfte wirken wie bei der Darstellung von Kupfervitriol oder Soda in der chemischen Fabrik.

Die organische Synthese verdankt die besondere Beachtung weiter dem Umstand, daß sie in kurzer Zeit eine Reihe von nützlichen Stoffen, wie Farben, Arzneimittel und Riechstoffe, zu liefern imstande war, und nicht minder endlich der Tatsache, daß sie, gestützt auf die Lehre der Konstitution der chemischen Verbindungen, in ein gewisses System gebracht wurde.

Wenn man nun die synthetischen Prozesse, welche die Technik ausführt, lediglich von ihrer praktischen Bedeutung und insbesonders vom rein nationalökonomischen Standpunkte vergleicht und abschätzt, dann kommt man zu dem Resultate, daß jene Fabrikszweige, bei welchen die

Lehre von der Konstitution chemischer Verbindungen eine Rolle spielt, ihrem Umfang und den von ihnen produzierten Werten nach hinter jenen zurückstehen, welche von dieser Lehre keinen Gebrauch machen und nicht zu machen brauchen.

Die Produkte der Farbenindustrie in Deutschland hatten im Jahre 1903 ungefähr den Wert von 80 Mill. Mark, die der Zuckerindustrie, bei welcher Konstitutionsfragen keine Rolle spielen, aber 226 Mill. Mark, die der Schwefelsäurefabriken etwa 30 Mill. Mark, und schätzungsweise kann man annehmen, daß die Werte von Soda, Alkalisalzen, Glas, Chlorkalk, Salpetersäure etc. zusammengenommen den Wert der künstlichen Farbstoffe weit übersteigen werden.

Die Darstellung von Chlorkalk, von Alkalien, von Schwefelsäure, Soda, Superphosphaten und anderen Stoffen der chemischen Großindustrie, von der Metallgewinnung gar nicht zu reden, stammt zum großen Teil in ihrer jetzigen Art aus Zeiten, in welcher Konstitutionsfragen im heutigen Sinne keine Rolle spielten, und die Reformen, welche mit der Zeit eingetreten, sind nicht durch die genauere Erkenntnis der chemischen Konstitution, sie sind zum großen Teil überhaupt nicht rein chemischen Fortschritten, sondern physikalisch-chemischen zu verdanken.

Man braucht doch nur daran zu denken, daß der Chemismus der Darstellung von englischer Schwefelsäure in der Bleikammer heute noch strittig ist, und daß die modernste Umwälzung, die Darstellung von Schwefelsäure durch den Kontaktprozeß, durch Studien lebensfähig geworden ist, welche die physikalischen Chemiker mit einigem Recht ganz für sich in Anspruch nehmen.

Und wenn wir noch die künstliche Darstellung von Diamanten, die ja auch als Synthese aufgefaßt werden kann, die Gewinnung von Carborundum betrachten, so finden wir ganz ähnliches.

Wir haben solches auch in der Zukunft zu erwarten.

Einer der wichtigsten synthetischen Prozesse ist die Gewinnung von Salpetersäure und von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft. In dem Maße, als die Nitratlager in Chili abnehmen, wird die Frage der Salpetersäurebeschaffung immer brennender, und dort, wo wohlfeile Wasserkräfte zur Verfügung stehen, wie am Niagara und in Skandinavien, sehen wir schon chemische Fabriken, die mit hochgespannten Strömen Salpetersäure darstellen. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß diese Fabrikation lebenskräftig werden wird, und daß diese theoretisch wie praktisch wichtige Frage, wenn es not tun wird, durch staatliche Unterstützung

gelöst wird, wenn nicht durch Subventionen der Unterrichtsministerien, so sicherlich der Kriegsministerien.

Die Konstitutionslehre hat hier gar keinen Einfluß gehabt, sondern lediglich physikalisch-chemische Studien, und wenn man sich fragt, warum, so ist das zum nicht geringen Teil deshalb, weil Strukturisomere der Salpetersäure, des Ammoniak, der Schwefelsäure, des Diamanten nicht bekannt sind.

Die synthetischen Methoden der einfacheren anorganischen Substanzen bieten wenig gemeinschaftliche Merkmale.

Am ausgebildetsten ist die organische Synthese, von der wir mit Sicherheit behaupten können, daß alle jene chemischen Stoffe, welche Pflanzen und Tiere produzieren, mit allen ihren Eigenschaften künstlich dargestellt werden können, und daß ihre Schranken erst bei der organisierten Zelle stehen.

Die künstliche Darstellung organischer Stoffe, die sonst Organismen entstammen, ist nicht etwa ein Sport, den sich die Chemie leistet, sondern in vielen Fällen ökonomischer als die Darstellung durch die Pflanzen. Es ist ja eine altbekannte Tatsache, daß die Darstellung des künstlichen Alizarins den Krappbau vollständig zugrunde gerichtet hat, und ähnliches zeigt sich bei der Indigokultur. Auch diese scheint gegenüber der Fabrikation von künstlichem Indigo nicht konkurrenzfähig zu sein.

Diese Darstellungen haben aber auch sonst noch Vorteile.

Die Pflanzen produzieren sehr oft mehrere naheverwandte Stoffe nebeneinander, und das Verhältnis dieser wechselt mit Standort, Kultur und Witterungseinflüssen. So enthält die Krappwurzel neben dem wertvollen Alizarin auch andere Farbstoffe, die auf die Färbung Einfluß hatten, also ein Gemisch von Farbstoffen, dessen Zusammensetzung im vorhinein nie sicher war. Die chemische Fabrik hat es aber ganz in der Hand, reine Farbstoffe zu liefern, deren Verwendung viel sicherer ist, und dieses hat nicht zum geringen Teil dazu beigetragen, den geheimnisvollen Schleier, den die Koloristen älterer Zeit um sich schlangen, wesentlich zu lüften.

Welches sind nun die Prinzipien der organischen Synthese?

Vor allem sei auseinandergesetzt, welchen Ausgangspunkt die Synthese organischer Verbindungen nimmt. Es ist zu wiederholtenmalen als das Ideal der organischen Chemie die Synthese von Nahrungsmitteln, also Eiweiß, Kohlehydrate und Fetten, aus mineralischer Kohle hingestellt

worden. Wenn es sich nur darum handelt, festzustellen, ob die Darstellung überhaupt möglich ist, dann wäre dieses Ideal zum guten Teil erreicht, denn wir können heute alle Fette, wenigstens die einfachen Kohlenhydrate und auch einige einfache Stoffe, die dem Eiweiß nahestehen, aus mineralischer Kohle darstellen. An eine praktische Verwertung solcher Prozesse ist aber gegenwärtig nicht zu denken. Kalziumkarbid und Kohlensäure, eventuell Ameisensäure, sind wohl die einzigen organischen Verbindungen, bei deren künstlicher Darstellung wir vom Kohlenstoff ausgehen.

Wenn in Laienkreisen mißverständliche Ansichten bestehen, so sind die organischen Chemiker daran nicht ohne Schuld. Man findet in manchen Lehrbüchern, in verschiedenen Kapiteln ganz ausführlich auseinandergesetzt, durch welche Methoden, vom Kohlenstoff ausgehend, Essigsäure, Glyzerin oder Stearinsäure oder irgend eine andere Verbindung künstlich dargestellt werden können. Solche Schilderungen haben unstreitig den Wert, daß sie uns den Weg zeigen, durch welchen wir unabhängig von Organismen, also auf eigenen Füßen vorgehen können. Sie erwecken aber durch ihre Wiederholung doch leicht den Eindruck, als wenn die Tatsache, daß eine neue organische Verbindung aus den Elementen aufgebaut werden könnte, etwas so besonders Neues oder der Weg, der zu ihr führt, besonders bemerkenswert wäre.

Wenn wir uns solche Wege aber näher ansehen, dann finden wir, daß sie außerordentlich schleppend und mühsam und deshalb auch äußerst kostspielig sind.

Wenn wir Kohle in Essigsäure verwandeln wollen, haben wir fünf hintereinanderlaufende Prozesse auszuführen, bei welchen das Produkt des ersten Prozesses immer wieder Ausgangsmaterial des nächstfolgenden ist. Und wenn wir gar Stearinsäure in dieser Art künstlich darstellen wollten, dann wären rund achtzig solche hintereinander vorzunehmende Prozesse nötig, und auch ein Krösus müßte Bedenken tragen, seine Stearinkerzen sich in solcher Weise zu beschaffen.

Dieser umständliche Weg hat aber wissenschaftlich seine große Wichtigkeit. Wenn der Chemiker von einer Verbindung mit einem Kohlenstoff zu einer mit zweien, dann von dieser zu einer mit drei Kohlenstoffatomen vorrückt, gleicht er dem Mosaikarbeiter, der Stück für Stück seiner Steine zusammenfügt und auf jede fremde Hilfe verzichtet. Er wird infolgedessen auch ganz sicher sein, daß Fehler nicht unterlaufen.

In ähnlicher Art haben solche Schritt für Schritt unternommene Synthesen den Vorteil gehabt, uns über

die Konstitution der durch sie erhaltenen Stoffe außer allen Zweifel zu setzen. So ist vom Holzgeist ausgehend der Aethylalkohol, aus diesem der Propyl-, endlich der Butylalkohol dargestellt worden.

$CH_3\ OH$
$CH_3\ CH_2\ OH$
$CH_3\ CH_2\ CH_2\ OH$
$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ OH.$

Und da der Mechanismus dieser Reaktionen stets darin besteht, daß wir durch eine Reihe von Zwischenstufen die Gruppe OH durch $CH_2\ OH$ ersetzen, sehen Sie aus diesen Formelbildern, daß der Aufbau der Kohlenstoffkette genau so erfolgte, als wenn wir am Ende einer Eisenkette immer ein neues Glied anfügen. Man gelangt derart zu Stoffen, deren Kohlenstoffatome in einer einzigen Kette angeordnet sind, zu den sogenannten normalen Verbindungen.

Und wie nun einmal der normale Butylalkohol mit 4 C dargestellt war, hatte es keine besondere Schwierigkeit, festzustellen, daß er nicht identisch ist mit dem sogenannten Gärungsbutylalkohol, der im Fuselöle vorkommt, und dadurch festzustellen, daß dieser nicht der normale Alkohol sein könne.

Der Weg der schrittweisen Synthese ist so schleppend, daß er auch für wissenschaftliche Untersuchungen nur in ganz bestimmten Fällen in Betracht kommt.

Es ist aber durchaus nicht aussichtslos, daß von den Elementen und von ganz einfachen Verbindungen aus direkt viel komplizierte Synthesen möglich sein werden. Das Azetylen, das wir direkt aus C und H herstellen können, können wir auch in Benzol überführen.

Die Gewinnung des Benzols auf diesem Wege ist sehr kostspielig und kommt heute deshalb, weil wir Benzol aus Kohle viel bequemer gewinnen, nicht in Betracht.

Wenn wir aber sehen, daß Katalysatoren so viele andere Prozesse begünstigen, warum sollte das nicht auch für die Benzoldarstellung aus Kohle möglich sein.

Aber wir haben noch andere Ausblicke. Wir kennen z. B. Enzyme, welche einfache Zuckerarten in komplizierte verwandeln können. Der Prozeß verläuft eben nur merklich, warum sollte er aber nicht verbessert werden können? Und wenn wir das zugeben, warum sollte es nicht möglich sein, die Beschleuniger zu fassen, welche in den Pflanzen den Übergang von Kohlendioxyd in Kohlenhydrate bewirken? Gegenwärtig sind wir aber genötigt, bei der Synthese kom-

plizierter chemischer Verbindungen von Stoffen auszugehen, die selbst schon komplizierte Zusammensetzung haben.

So werden alle die sogenannten Anilinfarbstoffe, die sich meist vom Triphenylmethan ableiten und drei Benzolreste enthalten, derartig gewonnen, daß man Benzolderivate zusammenschweißt; dasselbe ist bei dem Heer der Azofarbstoffe der Fall, ähnliches gilt beim Antipyrin u. s. w. Ähnliches gilt bei der Synthese der peptonartigen Stoffe, die in den jüngsten Tagen nicht nur die wissenschaftliche Welt, sondern die gebildete Gesamtheit in Aufregung gebracht hat.

Die größeren Bruchstücke, die beim Aufbau komplizierter Verbindungen benützt werden, entstammen zum Teil den Pflanzen, wir erhalten sie aus pflanzlichem Material durch Gärungsvorgänge, wir entnehmen sie dem Steinkohlenteer, und die Abhängigkeit von diesen Quellen macht sich auch in der Technik sehr deutlich fühlbar.

Die allermeisten organischen Verbindungen, die künstlich dargestellt werden, sind sogenannte aromatische Verbindungen, d. i. Abkömmling des Benzols und verwandter Kohlenwasserstoffe. Das ist kein Zufall, das hat seinen Grund darin, daß aus dem Steinkohlenteer Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthrazen leicht und ohne große Kosten lediglich durch Destillation abgetrennt und rein dargestellt werden können. Man kann mit Sicherheit behaupten, daß, wenn wir keine Steinkohle, sondern nur Braunkohle hätten, von der so hoch entwickelten Farbenindustrie nichts zu sehen wäre und der Krappbau und die Indigokultur ungehindert weiterhin betrieben würden.

Es ist aber auch noch eines sicher, daß die organischen Verbindungen, die wir künstlich darstellen, bezüglich ihrer Größenordnung auch in einer fernen Zukunft ziemlich gleich bleiben werden, da wir wesentlich andere und kompliziertere Bausteine, als über die wir heute verfügen, nicht ebenso leicht beschaffen können.

Wenn man lediglich die künstliche Darstellung jener Substanzen, die im pflanzlichen Organismus vorkommen, ins Auge faßt, so hat dies nichts zu bedeuten.

Stein- und Braunkohle, die Überreste einstiger Vegetation, enthalten sicherlich alle die chemischen Reste jener Urzeit noch in sich, und andererseits kann man aus der morphologischen Ähnlichkeit der untergegangenen Vegetation mit der heutigen die Wahrscheinlichkeit erschließen, daß auch chemisch kein Unterschied bestanden sein dürfte, daß also die untergegangenen Pflanzen alle jene Reste enthalten, welche wir benötigen, um die Stoffe darzustellen, welche die heutige Pflanzenwelt uns bietet.

Die Erschöpfung der Steinkohle, die so oft erörtert wird, hätte für die chemische Industrie deshalb nicht nur den Nachteil, daß ihr wie den anderen Industrien eine Kraftquelle verloren ginge, sondern auch noch den, daß ihr wichtige Ausgangsstoffe verloren gingen und für diese ein Ersatz gesucht werden müßte.

Es erwächst nun die Frage, wie führen wir die früher erwähnte Vereinigung, die Kupplung von mehreren einfachen Stoffen zu komplizierteren, durch?

Man kann die chemischen Reaktionen in zwei Hauptgruppen einteilen. Erstens die sogenannten additionellen Reaktionen, bei welchen zwei oder auch mehrere Stoffe sich direkt zu einem neuen vereinigen, ohne irgend einen ihrer Bestandteile abzugeben. Wenn wir wieder ein mechanisches Bild gebrauchen wollen, ist es so, als wenn wir zwei Metalle verschweißen oder durch Druck plattieren. Der Übergang von Azetylen in Benzol ist ein solcher Vorgang.

Er tritt ganz allgemein bei sogenannten ungesättigten Verbindungen ein und kommt, wie man in neuester Zeit beobachtet, viel häufiger vor, als man früher angenommen hat. Nicht nur Wasser, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, auch Ammoniak, Hydroxylamin, Blausäure können addiert werden und möglicherweise auch manche ihre Ankömmlinge.

Die zweite Hauptgruppe von Reaktionen umfaßt Vorgänge, bei welchen die Stoffe sich derart zu neuen umsetzen, daß mindestens zwei entstehen, und wird bei diesen Reaktionen in der Regel ein gegenseitiger Austausch angenommen. $Ra + R'b = RR' + ab$. Es ist sehr wahrscheinlich, daß wenigstens in den allermeisten Fällen auch diese Reaktionen zumeist additionell sind, d. h., daß die aufeinander reagierenden Stoffe sich zunächst zu einem komplizierten vereinigen und dieser dann erst in zwei Stoffe zerfällt. In sehr vielen Fällen sind solche komplizierte Zwischenprodukte auch nachzuweisen. Für das, was ich vorführen möchte, kommt aber nur der Endzustand in Betracht, wir brauchen also die erwähnte Wahrscheinlichkeit nicht weiter in Betracht zu ziehen.

Wenn RR' die Verbindung ist, die wir künstlich darstellen wollen, so sind R und R' Bruchstücke, Radikale, die zumeist in freiem Zustand nicht bestehen, die wir aber in Verbindungen annehmen. Die Reaktion, bei der RR' gebildet wird, ist nur dann möglich, wenn auch die Stoffe a und b sich mit einander verbinden. Beide Reaktionen bedingen sich gegenseitig, ja die scheinbar nebensächlichere

a b ist eigentlich die wichtigere, weil wir in der Regel nur ihren Verlauf zu beeinflussen imstande sind.

Die mit *a b* gemeinten Stoffe sind nun in den allermeisten Fällen Wasser, einfache anorganische Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, Ammoniak, Salze u. dgl.

Von vielen dieser synthetischen Reaktionen wissen wir es bestimmt, von den meisten können wir es vermuten, daß sie reversibel sind, daß wir es daher mit Gleichgewichtszuständen zu tun haben, die wir in dem beabsichtigten Sinne zu leiten haben.

Nehmen wir zur Illustrierung der Verhältnisse einen einfachen Fall, die Synthese des gewöhnlichen Äthers.

Dieser hat dieselbe Konstitution wie der früher besprochene Methyläther; er hat die Formel $C_2 H_5 O C_2 H_5$.

Seine Synthese kann man nach dem allgemeinen Schema

$$C_2 H_5 Oa + C_2 H_5 b = C_2 H_5 O C_2 H_5 + a b$$

vornehmen.

a und *b* können nun beispielsweise sein:

	a	*b*
1.	H	OH
2.	H	J
3.	H	$SO_4 H$
4.	Na	J

Diese Fälle ließen sich noch vermehren.

Schematisch genommen ist der eine ebenso möglich wie der andere.

a wäre = H und *b* = OH, wenn aus Alkohol Wasser und daneben Äther entstünde. Der Vorgang läßt sich aber nicht durchführen. Vielleicht ist im Alkohol, der hoch erhitzt worden war, etwa Äther entstanden, ja aus theoretischen Gründen ist das als wahrscheinlich anzunehmen. Die Menge ist aber höchst wahrscheinlich sehr gering, und warum?

Wir wissen, daß Äther mit Wasser in Berührung dieses aufnimmt und in Alkohol übergeht.

Es wird in der Reaktionsflüssigkeit also ein Gleichgewicht zwischen Alkohol und Äther und Wasser bestehen, welches sehr zu Ungunsten des Äthers gelegen ist.

Man kann die Reaktionsbedingungen aber derart abändern, daß ein günstigeres Gleichgewichtsverhältnis erreicht wird.

Nehmen wir jetzt Alkohol und Aethyljodid.

Diese könnten nach der Reaktionsgleichung $C_2 H_5 OH + C_2 H_5 J = C_2 H_5 OC_2 H_5 + HJ$ derart reagieren, daß Äther und Jodwasserstoff entstehen.

Allerdings reagieren auch Äther und Jodwasserstoff wieder umgekehrt, so daß die Gleichung reversibel verläuft und Aethyljodid und Alkohol entstehen. Das Gleichgewicht ist hier aber günstiger, und man kann die Bildung von Äther hier experimentell nachweisen.

Auf ganz demselben Prinzip beruht die technische Darstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure.

Bei dieser entsteht in erster Phase nach der Gleichung:

$$C_2 H_5 OH + SO_4 H_2 = C_2 H_5 S O_4 H + H_2 O$$

Aethylschwefelsäure und Wasser, und die Aethylschwefelsäure reagiert neuerlich mit Alkohol, indem Äther und Schwefelsäure entsteht.

$$C_2 H_5 OH + C_2 H_5 SO_4 H = C_2 H O C_2 H_5 + H_2 SO_4.$$

Nun wirkt zwar auch verdünnte Schwefelsäure auf Äther ein und bildet wieder Alkohol, der Gleichgewichtszustand liegt aber so günstig, daß der Prozeß zur Darstellung von Äther ebenso wirklich dienen kann.

Wir können aber noch einen anderen Prozeß ausführen. Wenn wir im Alkohol ein H durch Na ersetzen, erhalten wir das Natriumaethylat, von dem schon früher die Rede gewesen ist. Wird dieses mit Jodaethyl erwärmt, so entsteht nach der Verbindungsgleichung $C_2 H_5 O Na + C_2 H_5 J = Na J + C_2 H_5 O C_2 H_5$ wieder Äther.

Und hier entsteht er glatt, vollständig und rasch.

Der Grund ist, daß das Gleichgewicht hier ganz zugunsten des Äthers liegt, weil der umgekehrte Prozeß entweder gar nicht oder nur im verschwindenden Maße vor sich geht. Die Reaktion spielt sich rasch ab, weil sofort nach dem Vermischen das in Alkohol und Äther schwer lösliche Jodnatrium sich abscheidet, und dadurch das in der Lösung anfänglich vorhandene Gleichgewicht zugunsten der Ätherbildung immer wieder gestört wird.

Von den vier Prozessen, von welchen schematisch einer ebensoviel für sich hat, ist derjenige der günstigste, welcher physikalisch die günstigsten Bedingungen liefert, in welchem wir zu einem heterogenen System kommen.

Und damit haben wir eine sehr wichtige Beziehung zwischen den Möglichkeiten der Strukturlehre und physikalisch-chemischen Verhältnissen gefunden.

Es sind aber noch andere Momente zu erwähnen.

Der Äther wird, wie erwähnt, technisch aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt; die physikalischen Bedingungen sind hier günstig. Beim Erwärmen entweicht der Äther, es findet also eine stete Störung des Gleichgewichtes

statt; es entweicht zwar auch ein Teil des Wassers, endlich wird aber die Schwefelsäure so verdünnt werden, daß die erste Phase der Bildung der Aethylschwefelsäure nicht mehr vor sich geht, weil der rückläufige Prozeß eintreten würde.

Es finden aber noch andere Störungen statt. Jeder, der Äther dargestellt hat, weiß, daß der Inhalt des Kolbens sich bräunt, daß Verkohlung eintritt, und daß Schwefeldioxyd entsteht. Die Schwefelsäure wirkt deshalb oxydierend, und der Alkohol wird in Oxydationsprodukte übergeführt.

Außerdem wird die Aethylschwefelsäure auch noch in anderer Weise verändert. Sie liefert mit Alkohol das Diaethylsulfat, den Hauptbestandteil des schweren Weinöls, sie spaltet weiter Schwefelsäure ab und gibt Aethylen, welches wahrscheinlich wieder Isaethionsäure bilden und noch in anderer Art sich verändern dürfte.

Kurzum, wir haben außer der einen Reaktion ein halbes Dutzend andere.

Für jede Reaktion werden andere Gleichgewichtsbedingungen und andere Reaktionsgeschwindigkeiten bestehen, und für die Darstellung von Äther, die 300 Jahre schon bekannt, dürfte die Praxis rein empirisch die günstigsten Verhältnisse schon getroffen haben.

Für jede neue Synthese sind diese aber noch zu ermitteln, und es ist nicht zu leugnen, daß allgemein theoretische Gesichtspunkte hiefür nur in geringer Zahl vorliegen.

Es ist dies zum großen Teile dadurch verursacht, daß in solchen Fällen messende Methoden von einiger Schärfe schwer aufzufinden sind und zumal bei Arbeiten im kleinen Maßstabe die Versuchsfehler sehr groß sind.

In den geheimen Arbeitsbüchern der großen Farbenfabriken dürfte ein theoretisch sehr wichtiges Material vergraben liegen, und ihre Leiter würden sich ein großes Verdienst erwerben, wenn sie bei Fabrikationsverfahren, die merkantil nicht mehr in Betracht kommen, die Beobachtungen, durch welche die besten Ausbauten endlich erzielt wurden, der Öffentlichkeit übergeben würden.

Wir haben bisher nur Fälle besprochen, wo die Reste R und R′ mit je einer Gruppe *a* und *b* vereinigt sind.

Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, daß in dem Maße, als unsere allgemeine Gleichung sich verwickelt, die Zahl der Komplikationen zunehmen wird.

Im Benzol haben wir sechs Wasserstoffatome, die gleichwertig sind. Wenn wir Benzol mit Methylchlorid mit Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid zu Toluol umsetzen, wobei Salzsäure austritt, so ist aber von vornherein das eine

Wasserstoffatom ebenso begünstigt wie alle anderen, und tatsächlich können alle reagieren.

So können 1, 2, 3, ja schließlich alle sechs Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt werden. Auch dann, wenn das Gewichtsverhältnis zwischen Benzol und Methylchlorid für einen dieser sechs Fälle angepaßt wird, werden alle die sechs Einzelnreaktionen neben einander sich vollziehen.

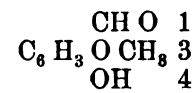
Diese Synthese kann aber auch destruktiv gestört werden, denn das Hexamethylbenzol z. B. kann unter ähnlichen Bedingungen auch CH_3 gegen H austauschen, und ähnliches gilt von den anderen niederen Homologen gleichfalls.

Noch verwickelter wird es, wenn nicht nur die Zahl, sondern auch die Art der reaktiven Gruppen zunimmt.

Ein solcher Fall tritt beispielsweise bei der Synthese des Vanillins ein.

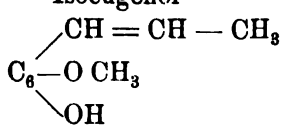
Protocatechualdehyd

Vanillin

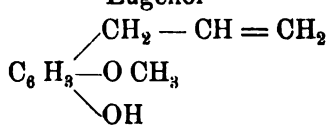


Methylierung mit Diaethylsulfat.

Isoeugenol



Eugenol



Oxydation.

Für die Überführung des Protocatechualdehyds in Vanillin besteht einmal die Schwierigkeit, daß jener schwer zu beschaffen ist, das anderemal, daß die Methylierung anders verlaufen kann, als sie dem Übergang in das Vanillin entspricht; denn einmal kann anstatt der Hydroxylgruppe in der Stellung 3 die Hydroxylgruppe in der Stellung 4 methyliert werden, es können aber auch beide gleichzeitig methyliert werden. Die Darstellung des Vanillins aus Eugenol durch Oxydation hat die Schwierigkeit, daß die Oxydation zuerst an der Stelle der doppelten Bindung einsetzt und das so entstehende Oxydationsprodukt erst zum Aldehyd oxydiert werden muß und daß bei energischerer Einwirkung auch die Hydroxylgruppe 4 und damit der ganze Benzolring oxydiert wird.

Diese Schwierigkeit wird umgangen, wenn man das Eugenol in Isoeugenol überführt, welches die Doppelbindung an der richtigen Stelle hat.

Je mehr solche reaktive Gruppen vorkommen, desto mehr Komplikationen gibt es, desto mehr Wege gibt es aber auch, ihnen auszuweichen.

Je komplizierter eine Maschine oder eine Gitterbrücke konstruiert ist, desto verschiedenartiger kann man ihre Montierung vornehmen, in desto verschiedener Weise kann man die Einzelnbestandteile zu größeren Aggregaten zusammensetzen und diese dann erst zum Ganzen vereinigen.

Genau so ist es bei der Synthese chemischer Stoffe.

(Im Vortrage wurden an der Hand verschiedenfarbiger Formeltafeln einige Synthesen des Indigo besprochen. Aus typographischen Gründen muß auf diese Ausführung an dieser Stelle verzichtet werden.)

Um Indigo aus Naphthalin darzustellen, sind fünf Prozesse nötig, bei denen vier Zwischenglieder auftreten.

Je größer die Zahl der synthetischen notwendigen Zwischenprozesse ist, desto komplizierter ist der Aufbau, und desto unökonomischer ist er.

So lange wir unsere Synthesen in dieser etappenmäßigen Weise vornehmen müssen, ist ein so langwieriger Aufbau in der Regel nur dann möglich, wenn der künstlich dargestellte Stoff einen hohen Wert repräsentiert. So ist denn wenig Aussicht vorhanden, daß die künstliche Darstellung des Traubenzuckers so bald fabriksmäßig vorgenommen wird, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß wir sobald Chinin künstlich darstellen werden, und in noch weiterer Ferne liegt die künstliche Darstellung der Eiweißstoffe.

Wenn heute das Eiweiß konstitutionell nach jeder Richtung schon bekannt wäre, und wenn alle Methoden zu seiner Darstellung schon vollständig durchgearbeitet wären, ich glaube, daß das Eiweiß eines Hühnereies viel kostspieliger wäre als die Diamanten in den Boutons einer großen Dame.

Und wenn wir nun schon einmal bei diesem Thema sind, so liegt der Wert der letzten Arbeiten Emil Fischers darin, daß sich herausgestellt hat, wir kennen heute schon den Anfang des langen Weges, der uns dereinst zum Eiweiß führen wird, und das größte Verdienst Fischers ist, daß er das Thema synthetisch und analytisch gleichzeitig in Angriff genommen und mit dem Glück, das immer mit dem Genie verbunden ist, so wie der Tunnelbauer von beiden Seiten glücklich am selben Punkte angekommen ist.

Das Bestreben aller Weltweisheit geht dahin, eine Weltformel zu finden, welche alles Bestehende aus Vergangenem erklärt und das Zukünftige voraussagt.

Die Zeit, in welcher die Formel gefunden worden ist, würde sich durch eine grenzenlose Langweile auszeichnen.

Ganz ebenso langweilig stelle ich mir die Chemie vor, wenn alle chemischen Erscheinungen durch physikalisch-chemische Formeln schon im vorhinein erledigt wären.

Es ist keine Aussicht vorhanden, daß diese Zeit, in welcher kein Unterrichtsministerium um bessere Institute mehr gedrängt zu werden brauchte, so bald anbricht.

Hiefür wird sicherlich die Chemie der sogenannten älteren Richtung sorgen und stets neue Erscheinungen finden.

Bei der Lösung dieser Probleme wird das, was wir heute als physikalische Chemie herausschneiden, immer mehr mit der älteren Lehre zusammenfließen, und es ist wohl keine vage Weissagung, wenn ich annehme, daß Gleichgewichtsbestimmungen und Geschwindigkeitsmessungen späterhin nicht seltener vorkommen werden als Konstitutionsbestimmungen.

Sollte ich Ihnen eine Vorstellung davon gemacht haben, daß die physikalische Chemie ohne Konstitutionslehre und Synthese ein Bau ohne Fundament wäre, und die Konstitutionslehre bei ihrer weiteren Entwicklung immer mehr physikalische Hilfsmittel anwenden wird, und daß dereinst vielleicht das zutrifft, was Ernst Mach einmal ausgesprochen hat, daß die Physik in der Chemie aufgeht, dann wäre ich von dem Erfolg meiner Auseinandersetzung reichlich befriedigt.

Die Thermochemie.

Vortrag, gehalten am 10. Februar 1906 von Professor Dr. **Jac. Henr. van't Hoff.**

Ich möchte zunächst meinen besonderen Dank für die überaus freundliche und ehrende Einladung, hier das Wort zu ergreifen, zum Ausdrucke bringen. Ich habe diese Einladung mit größter Freude begrüßt, nicht nur, weil sie mir Gelegenheit bot, zum erstenmal Wien zu besuchen, sondern auch, weil ich mich gern in den Dienst einer guten Sache stelle, und Ihre Sache ist ganz bestimmt eine vorzügliche, da es doch der Zweck dieses Zyklus von Vorträgen ist, die modernen Auffassungen auf dem Gebiete der Chemie den in der Technik Arbeitenden vorzulegen. Denn das ist doch sicher, daß sich die Technik nicht mehr schaden kann, als wenn sie nicht Schritt hält mit den neuesten Errungenschaften. Die chemische Technik ist dabei auf die Chemie natürlich in erster Linie angewiesen. Ich darf wohl hinzufügen, was Ihnen übrigens bekannt ist, daß allseitig anerkannt wird, daß der große Aufschwung der deutschen Industrie gerade dem innigen Zusammenwirken mit der Wissenschaft und deren letzten Errungenschaften zu danken ist. Ferner ist mir aber auch Ihr Kreis ein überaus sympathischer, und ich möchte dies persönliche Moment noch besonders hervorheben, weil ich ja auch als Techniker angefangen habe; ich habe das Polytechnikum absolviert und auch mein Diplom als technischer Ingenieur bekommen. Ich habe dann Zucker dargestellt, bin aber hernach vom Zucker in die Wissenschaft geraten. Nur ein Bedenken, das ich hatte, darf ich nicht verschweigen. Als mir Ihre Aufforderung zukam und Ihr Programm, bekam ich den Eindruck, daß dieser Zyklus vor allem im Zeichen der Energetik stehe. Das Bedenken kann ich jedoch beseitigen, wenn ich mich kurz äußere, wie ich zur Energetik stehe. Ich erkenne vollkommen den großen Wert an, welchen die Energetik, also die Anwendung der Thermodynamik

auf die chemischen Probleme, für die Chemie hat, aber ich bin nicht der Meinung, daß die Energetik jetzt schon so viel geleistet hat, daß die Atomistik beiseite geschoben werden kann. Ich glaube vielmehr, daß noch der Schwerpunkt auf die Atomistik fällt — mag das vielleicht in der Zukunft anders werden. Auch wenn sich die Untersuchungen von Ramsay bestätigen und das Atom Radium schließlich zerfällt, wenn also die Annahme der Unveränderlichkeit der Atome eine unrichtige Auffassung sein würde, dann blieben doch die Atome Zentren, wo die Energie ihr Maximum oder Minimum hat, und mit diesen Zentren wird man bei jeder chemischen Betrachtung auch in Zukunft zu rechnen haben. Entschuldigen Sie diese paar einleitenden Worte.

Indem ich nunmehr auf meinen Vortrag übergehe, möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf das kleine Programm lenken, das ich mir zur Aufgabe gemacht habe. Ich habe es an die Tafel geschrieben:

1. Bestimmung der Wärmeentwicklung.
2. Berechnung der Wärmeentwicklung.
3. Wärmeentwicklung und Temperatur.
4. Wärmeentwicklung und Druck.
5. Wärmeentwicklung und Verwandtschaft. Motoren.

Sie haben nunmehr eine kleine Skizze vor sich und können gelegentlich beurteilen, wieviel noch von Ihrer Geduld verlangt wird.

1. Bestimmung der Wärmeentwicklung.

Wenn ich mit der Bestimmung der Wärmeentwicklung anfange, so kann ich ganz kurz sein. Es ist allen bekannt, daß diese Wärmeentwicklung mit Hilfe des sogenannten Kalorimeters bestimmt wird, das ich hier nicht zu beschreiben brauche, weil es schließlich ein physikalisches Instrument ist. Das Kalorimeter ist wesentlich ein Gefäß mit Wasser, das durch irgendeinen Vorgang erwärmt wird, und ein Thermometer zeigt die Wärmeentwicklung an. Eine Schwierigkeit der kalorimetrischen Untersuchung auf chemischem Gebiete besteht aber darin, daß man eine chemische Reaktion nicht immer mit aller Ruhe und Sicherheit verfolgen kann, weil es mitunter auch gefährliche Reaktionen gibt, z. B. Explosionen. Für derartige Untersuchungen haben wir vielleicht einen der schönst und genialst ausgedachten Apparate in der sogenannten „kalorimetrischen" Bombe von Berthelot. Sie ist ein dickwandiges Gefäß, das in das Wasser des Kalorimeters eingetaucht wird, und in diesem Gefäß finden, wenn es sich um Explosionen handelt, die-

selben statt. Die Wärme teilt sich durch die Gefäßwand dem Wasser mit, und das Thermometer zeigt die Menge derselben an. Es läßt sich also sehr einfach verfolgen, welche Wärme sich bei Explosionen oder Verbrennungen entwickelt. Ich nehme als einfachen Fall Schwefelkohlenstoff, eine Verbindung, die Ihnen allen, durch die Formel CS_2 zum Ausdrucke gebracht, bekannt sein wird. Wenn in der Bombe Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff zusammengebracht werden und dann die Bombe geschlossen wird, so findet nach erfolgter Entzündung eine Reaktion, eine Verbrennung statt. Der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxyd, auch Kohlensäure genannt, der Schwefel verbrennt zu Schwefeldioxyd, auch schwefelige Säure genannt. Dem entspricht dann der bekannte Ausdruck $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$. Wenn ich weiß, wieviel Schwefelkohlenstoff ich eingebracht habe, dann lehrt eine einfache Rechnung, wieviel Wärme diese Reaktion liefert, wenn es sich z. B. um 1 *g* Schwefelkohlenstoff handelt.

So einfach das nun aussieht, so hat doch die weitere Verwendung dieser Daten ihre Schwierigkeit, weil es so viele Reaktionen gibt. Schwefelkohlenstoff kann verbrennen, andere Stoffe auch, andere Reaktionen sind unzählige möglich, und so wird man, wenn man das Resultat dieser kalorimetrischen Messungen an Hand der Reaktionen angeben wollte, eine ziemlich umfassende Enzyklopädie von Reaktionen und Wärmeentwicklungen erhalten. Kurz, soviele Reaktionen soviele Daten.

Nun läßt sich diese umfassende Enzyklopädie von kalorimetrischen Daten dadurch vereinfachen, daß man in Betracht zieht, daß eine Beziehung besteht zwischen der Wärme, welche eine solche Reaktion liefert, welche ich kurz Reaktionswärme nenne, und der sogenannten Bildungswärme. Unter Bildungswärme versteht man die Wärme, welche man bekommt, falls eine Verbindung aus den Elementen entsteht. Diese Beziehung läßt sich derart entwickeln, daß man das, was schließlich geschieht, sich überlegt und den Schwefelkohlenstoff, dessen Kohlenstoff zu Kohlensäure und dessen Schwefel zu Schwefelsäure verbrennt, sich in Gedanken erst in Kohlenstoff und Schwefel zerlegen läßt: $CS_2 = C + 2S$.

Man kann also den Vorgang in zwei Phasen sich stattfindend denken; zuerst wird Schwefelkohlenstoff gespalten, und dann verbrennen die Elemente, die Spaltungsprodukte. Nun sagt ein bekannter Satz von Hess: Ob ein Vorgang direkt oder indirekt stattfindet, so liefert er dennoch gleichviel Wärme, und es ist die Reaktionswärme mit der Bil-

dungswärme in der Weise verbunden, daß sie gleich ist der Wärme, welche das Entstehen der Produkte erzeugt, minus der Wärme, welche das Entstehen der anfangs vorhandenen Stoffe erzeugen würde, denn diese werden vor der Reaktion erst gespalten; diese Bildungswärme muß man daher abziehen. Man kann dies auch kurz so ausdrücken, daß die Reaktionswärme gleich ist der Bildungswärme der Produkte weniger der Bildungswärme der ursprünglich vorhandenen Körper. Da vereinfacht sich auf einmal die Enzyklopädie mit all den Reaktionsdaten. Man braucht nicht für jede Reaktion eine Zahl anzugeben. Man braucht nur die Bildungswärmen. Früher war es die Zahl der Reaktionen, welche zu berücksichtigen war, jetzt ist es einfach die Zahl der Verbindungen und für jede Verbindung hat man also die Bildungswärme zu bestimmen.

Ich habe einige derartige Zahlen angegeben, um sie nachher verwenden zu können. Man drückt diese Bildungswärme aus durch die Formel, z. B. beim Schwefelkohlenstoff:

$$(C \,.\, S_2) = -19 \text{ Kal.}$$

Diese Darstellung sagt aus, daß bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff 19 Kalorien absorbiert werden. Nur damit man weiß, daß es sich um Bildungswärme handelt, pflegt man die Atomzeichen durch einen Punkt, wie hier zu sehen ist, zu trennen und das Ganze einzuklammern. Nur ist, und das ist wesentlich, die Menge so gewählt, daß sie sich nicht bezieht, z. B. auf 1 *kg*, sondern auf dasjenige, was den Atomgewichten in Grammen entspricht. Also Kohlenstoff 12, Schwefel 32, $12 + 64 = 76$ *g* Schwefelkohlenstoff. Bei deren Bildung werden 19 Kalorien absorbiert.

2. Berechnung der Wärmeentwicklung.

Ich will jetzt die Reaktionswärme beim Verbrennen des Schwefelkohlenstoffs berechnen. Ich habe dann zu summieren die Bildungswärmen von Kohlendioxyd und von schwefeliger Säure, also für Kohlendioxyd 94 und für Schwefeldioxyd 69, $94 + 2 \,.\, 69 - (-19) = 251$ Kalorien abzüglich der Bildungswärme von Schwefelkohlenstoff.

Der große Vorteil dieser Berechnung liegt nicht nur darin, daß die Zahl der Daten verhältnismäßig klein wird, und daß man doch alles damit machen kann, sondern daß man jetzt auch die Wärmeentwicklung von Reaktionen ermitteln kann, die sich im Kalorimeter nicht direkt thermisch verfolgen lassen, z. B. jene der Gärung. Bei der Gärung des Traubenzuckers verwandelt sich derselbe in Alkohol und Kohlensäure. Sie findet dermaßen langsam statt, daß im

Kalorimeter bei gewöhnlichem Arbeiten Unsicherheit entsteht. Allerdings ist es in letzter Zeit möglich gewesen, auch diese Reaktion mit der größten Sorgfalt direkt zu messen, aber mit den Zahlen der Tabelle hat man die Sache sofort. Man hat nur die Gleichung anzuschreiben

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$$

und die Zahlen der Tabelle zu benutzen. Die Bildungswärme von Zucker 303, von Alkohol 69, von Kohlendioxyd 94, also in geeigneter Weise addiert und dann vermindert um die Bildungswärme des Zuckers, bekommt man die Wärme, welche eine Gärung entwickelt.

3. Wärmeentwicklung und Temperatur.

Ich schreite weiter und möchte kurz erörtern, wie diese kalorimetrischen Daten zur Vorausberechnung von ganz anderen Dingen verwendet werden können. In erster Linie lassen sie sich zur Vorausberechnung von Temperaturen verwenden, welche bei Reaktionen entstehen. Ich führe als Beispiel den von Dr. Goldschmidt in Essen in den Handel gebrachten sogenannten Thermit an, eine Mischung von Aluminium und Eisenoxyd. Wird die Mischung angezündet, so entwickelt sich eine derartige Wärme, es wird eine derartig hohe Temperatur erzeugt, daß man Eisen sehr leicht zum Schmelzen bringen, Eisen schweißen kann u. s. w.

Vielleicht interessiert es Sie, daß eine letzte Anwendung, die jetzt von Dr. Goldschmidt versucht wird, möglicherweise auch der österreichischen Armee zugute kommen kann. Es scheint nämlich nahezu gelungen zu sein, den Soldaten mit einer Büchse mit kleinen Patronen von Thermit zu versehen. Um 1 *kg* Wasser zum Kochen zu erhitzen, braucht man nur eine winzige Menge von Thermit, die an Gewicht nicht in Rechnung fällt, und so wäre in dieser Weise das Militär imstande, durch einfache Anzündung dieser kleinen Thermitmenge sofort ein warmes Essen zu bekommen. Ich knüpfe daran die Frage nach der Bestimmung dieser Temperatur.

Das Prinzip ist sehr einfach; wenn man sich denkt, daß z. B. in der Bombe dieser Thermit zum Entzünden gebracht wird, und daß er seine Wärme an das Wasser oder Eis des Kalorimeters abgibt. Bleibt die Temperatur vollständig konstant, wie im Eiskalorimeter, dann hat eine Umwandlung stattgefunden ohne Temperaturänderung. Man weiß, wieviel Wärme abgegeben ist, und nun kann man rechnerisch diese Wärme dem Produkte. das in der

Bombe ist, mitteilen und sehen, wie warm dasselbe dadurch wohl werden muß. Die Rechnung ist einfach: ich darf sie wohl hier vorführen. Bei dieser Reaktion handelt es sich um Aluminium und Eisenoxyd

$$2\,Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2\,Fe = 393 - 193 = 200\,Kal.$$

Das Aluminium verdrängt das Eisen: es entsteht Aluminiumoxyd statt Eisenoxyd, und das Eisen wird frei. Da hat man nach dem anfangs entwickelten Prinzipe eine Wärme, welche der Differenz der Bildungswärmen entspricht. 200 Kal. bekommt man also, falls das rechts in der Formel befindliche in Grammen sich bildet. Wie warm wird wohl diese Mischung, wenn man derselben 200 Kal. gibt?

Da kann man annäherungsweise den Satz anwenden, der die Namen von Dulong und Petit trägt und aussagt, daß um 1 *g* Atom, d. i. soviel Eisen, als durch das Zeichen Fe angegeben wird, um einen Grad zu erhitzen, 0·006 Kal. angenähert nötig sind. Auch für Elemente in gebundenem Zustande gilt dies so ziemlich. Nun entstehen 2 *g* Atome Aluminium, 3 *g* Atome Sauerstoff, 2 *g* Atome Eisen, zusammen 7 *g*, also $7 \times 0{\cdot}006$ wären pro Grad nötig $= 0{\cdot}042$. Dann hat man zu dividieren 0·042 in 200 — auf ein paar Grad kommt es nicht an — das wären rund $20.000 : 4 = 5000$; das gibt also eine Temperatur von 5000 Grad.

An diese Temperaturberechnung knüpfen sich jetzt mehrere, ebenfalls durch Berechnung erzielbare Faktoren. Die Temperatur bedingt nämlich bei einem Leuchtkörper die Intensität des Lichtes, die von diesem ausgestrahlt wird. Bekanntlich steigt mit der Temperatur diese Intensität in sehr starkem Maße an, ungefähr, wie ich glaube, um die vierte Potenz der absoluten Temperatur. Daraus ersieht man, wieviel Wert es hat, daß dem Leuchtkörper eine möglichst hohe Temperatur mitgeteilt wird, und daran läßt sich eine einfache Anwendung auch an Hand der Tabelle knüpfen. Sie alle kennen die hohe Leuchtkraft des Azetylens bei dessen Verbrennung, während andere Kohlenwasserstoffe — Azetylen ist bekanntlich ein Kohlenwasserstoff — diese Lichtintensität bei der Verbrennung bei weitem nicht erreichen können. Nun, das ist eine sehr einfache Sache. Azetylen hat eine Bildungswärme, die nicht nur sehr klein, sondern sogar negativ ist, und es steht in dieser Beziehung unter den Kohlenwasserstoffen an einer ganz exzeptionellen Stelle. Das sagt folgendes aus: Bei der Verbrennung wird das Azetylen in seine Elemente getrennt. Dabei bekommt man sozusagen extra, durch die Spaltung

OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

des Azetylens, 58 Kalorien, während bei der Verbrennung anderer Kohlenwasserstoffe meistens umgekehrt durch das Auseinandertrennen von Wasserstoff und Kohlenstoff Wärme verbraucht wird.

4. Wärmeentwicklung und Druck.

Ein paar Worte möchte ich bemerken über den Druck, welchen Reaktionen entwickeln können. Der Druck hängt mit der Wärmeentwicklung derart einfach zusammen, daß ich diese Beziehung auch erwähnen möchte. Ich will im voraus den Apparat in Projektion zeigen, welcher Bunsen zur Messung von derartigen Druckwerten gedient hat. (Erstes Lichtbild.)*)

Nehmen wir als speziellen Fall an, daß eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zum Explodieren gebracht wird. Diese Mischung befindet sich in dem Gefäß, das etwa wie ein Probierröhrchen aussieht, aber dickwandig ist, denn es muß dem Druck bei der Explosion widerstehen können. Oben ist das Gefäß durch einen frei aufliegenden Deckel abgeschlossen, der hermetisch schließt, aber nur befestigt ist durch den Druck, welchen eine Hebelvorrichtung ausübt. Hier ist (auf dem Lichtbild zeigend) der Drehpunkt dieses Hebels; da ist der Arm und das Gewicht. Oberhalb des Deckels ist Wasser angebracht. Jetzt muß eine Reihe von Versuchen gemacht werden, zunächst unter genügendem Überdruck; nichts wird dann bei Explosion gehört. Allmählich wird bei sukzessiven Versuchen der Druck auf dem Deckel etwas kleiner genommen. Dann wird schließlich im Augenblicke der Explosion der Deckel aufgehoben, das Wasser herausgeschleudert und ein Knall gehört werden. Das alles zeigt an, daß der Druck auf den Deckel nicht so groß war wie der Explosionsdruck. So läßt sich ein Grenzdruck ermitteln, der gerade den Explosionsdruck im Gleichgewicht hält. Dann kann in bekannter Weise dieser Druck berechnet werden, und so stellt sich heraus, daß die Explosion der Mischung Kohlenoxyd und Sauerstoff, im richtigen Verhältnis, 11 Atmosphären entwickelt.

Nun läßt sich dies Resultat auch rechnerisch erhalten, und darauf möchte ich an Hand der kalorimetrischen Angaben hinweisen. Man verfährt bei der Rechnung so, daß man in Gedanken das Gas sich frei unter Einfluß der Verwandlung und der Temperaturerhöhung ausdehnen läßt. Diese Ausdehnung beruht ja auf zwei Faktoren: Man kann

*) Abbildung aus dem Werke: „Vorlesungen über theor. und phys. Chemie". Von J. H. van't Hoff. 1. Heft, „Chem. Dynamik", 1898, S. 248.

sich denken, daß die Umwandlung stattfindet, ohne daß dabei Wärme entwickelt wird. Dann findet eine gewisse Volumsänderung statt, und das Volumen, das anfangs eins war, wird, den Temperaturanstieg noch nicht mitgerechnet, V, und dann kann der Temperaturanstieg mit in Rechnung gezogen werden. Sie haben soeben gesehen, wie man die Temperatur berechnet. Dann haben wir die Gasgesetze, welche das Volumen V_t bei der Temperatur t angeben. Bei der Temperatur, welche die Explosion erzeugt, wird der Ausdruck: $V\ (1 + \alpha t)$, falls die Anfangstemperatur 0^0 war.

Wenn man nun eine Volumsvergrößerung unmöglich macht, dann wird der Druck entsprechend ansteigen. Die Rechnung ergibt, daß das Volum etwa auf das 11fache ansteigen würde. Verhindert man diesen Anstieg, dann kommt die gefundene Zahl von 11 Atmosphären in dieser einfachen Weise zutage. So viel über die ersten vier Themen, und so komme ich jetzt zur letzten Frage: Die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und Verwandtschaft und zu den Motoren.

5. Wärmeentwicklung und Verwandschaft. Motoren.

Mit Rücksicht darauf, was schließlich ein auf chemischer Verwandtschaft basierter Motor leisten kann, muß ich etwas aus der Geschichte der Chemie hervorheben und erwähnen, daß im Laufe der Zeit zwei ganz verschiedene Auffassungen über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und Verwandtschaft sich Geltung zu verschaffen versucht haben.

Die erste Auffassung war sehr einfach und wurde besonders von Berthelot betont und unter dem Namen Principe du travail maximum (also Prinzip der größten Arbeit) in die Welt geschickt. Diese sehr einfache Auffassung enthält, daß die Verwandtschaft ihr Maß in der entwickelten Wärme findet. Da würden also die Zahlen, die Sie in der Tabelle haben, einer zweiten Deutung möglich sein. Sie wären nach Berthelot auch für die Verwandtschaft maßgebend.

Daraus ging nun eine sehr einfache Schlußfolgerung hervor. Wenn die Wärmeentwicklung das Maß der Verwandtschaft ist, so kann, indem eine Reaktion nur dann stattfinden kann, wenn eine Verwandtschaft im Spiele ist, eine solche Reaktion nur dann stattfinden, wenn eine Wärmeentwicklung möglich ist. Das stimmt nun im großen und ganzen. Die geläufigen Reaktionen, die ich erwähnt habe, sind alle von Wärmeentwicklungen begleitet. Eine zeitlang ging das auch gut, weil es so selbstverständlich

schien und sich auch mit den meisten Tatsachen deckte. Aber im Laufe der sechziger, siebziger Jahre tauchten doch Bedenken auf, und einige sind Ihnen ja bekannt: die chemischen Reaktionen, welche benützt werden, um Kälte zu erzeugen. Sie wissen, daß man bei einer Kälteerzeugung Salzsäure auf Glaubersalz einwirken läßt. Dabei bilden sich Schwefelsäure und Chlornatrium, also eine chemische Reaktion, die aber keine Wärme entwickelt, denn sonst würde es eben keine Kältemischung sein. Um diese Tatsachen versuchte man herumzukommen und speziell Berthelot, aber da haben sich mehr und mehr Tatsachen angehäuft, die doch schließlich die meisten stutzig machten, und ich will hier eine Reaktionsgruppe erwähnen, die meiner Meinung nach am deutlichsten zeigt, daß der Zusammenhang zwischen Wärmeentwicklung und Reaktionsgang durchaus nicht als Gesetz aufzufassen ist.

Da habe ich dann Ihre Aufmerksamkeit zu lenken auf die allereinfachsten Reaktionen, die es schließlich gibt, und ich will an einen Fall aus der Ingenieurspraxis anknüpfen. Es dürfte den technischen Chemikern bekannt sein, daß das Metall Zinn unter Umständen angegriffen werden kann. Ich möchte vorzeigen, wie das Zinn durch diesen Angriff affiziert wird. (Zweites Bild.) Das ist also ein Stück Bankazinn. Es sieht die hier wahrnehmbare Veränderung wie eine Krankheit aus, und sie wurde auch von einem meiner Schüler, der die Sache näher verfolgt hat, von Prof. Cohen, als Zinnpest bezeichnet. Der ganze Block bekommt anfangs stellenweise Angriffsandeutungen, die sich ausdehnen, und schließlich geht er ganz zugrunde, zerbröckelt. Bei Orgelpfeifen in Kirchen ist diese Verwandlung öfters die Ursache des gänzlichen Verfalles.

Nun hat es sich, durch die Untersuchungen des genannten Forschers insbesondere, gezeigt, daß eine chemische Reaktion vor sich geht, aber eine überaus einfache: das Zinn wird nicht oxydiert, sondern es verwandelt sich in eine andere Modifikation, die man auch als graues Zinn bezeichnet, und da ist es nun wichtig, daß das Stattfinden der Reaktion an eine bestimmte Temperatur, nämlich unterhalb 10 Grad, gebunden ist. Oberhalb 10 Grad geht das Umgekehrte vor sich. Wenn man ein angegriffenes Stück — das war schon früher bekannt — in kochendes Wasser bringt, dann wird es wieder gewöhnliches Zinn. Das ist eine sehr einfache Reaktion, die meistens kaum als chemische betrachtet wird, aber daneben kann ich andere stellen, die dasselbe Charakteristische haben, daß sie nämlich beim

Überschreiten einer gewissen Temperaturgrenze im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen.

Zinn in seiner erwähnten Verwandlung ist an eine Temperaturgrenze von 10 Grad gebunden; Glaubersalz, das Sie alle als Hydrat des schwefelsauren Natrons kennen, erleidet ganz in derselben Weise bei einer Temperatur von 32 Grad eine Veränderung, aber diese geht viel tiefer. Da wird Glaubersalz ($S O_4 Na_2 . 10 H_2 O$) verwandelt in $S O_4 Na_2$ und $10 H_2 O$. Das Kristallwasser wird frei. Es findet also eine förmliche Spaltung statt, und das Glaubersalz wird unterhalb 32° wieder regeneriert.

Ich will nicht ermüden, aber ich möchte noch einen komplizierten Fall anführen. Eine ganz eigentümliche entsprechende Erscheinung zeigt sich bei Doppelverbindungen von Kupfer- und Kalziumazetat. Da haben wir zwei Salze, die zu einem Salz gebunden sind, ein Doppelsalz: Kupferazetat als das eine, Kalziumazetat als das andere. Hier findet oberhalb 76 Grad eine Spaltung statt, die viel tiefer geht. Das Doppelsalz verwandelt sich in zwei Einzelsalze.

Ich könnte noch die doppelte Zersetzung hinzufügen, und ich will dies kurz tun. Wenn Chlorkalium und Glaubersalz oberhalb 4 Grad erwärmt werden, dann verwandelt sich Chlorkalium in Chlornatrium und schwefelsaures Natron in schwefelsaures Kali, was schon einer mehr verwickelten chemischen Reaktion entspricht. Wesentlich ist nun aber, daß, wie verwickelt auch alle diese Verwandlungen sind, dieselben schließlich dem einfachen Typus des Schmelzens und Erstarrens entsprechen. Da haben Sie ganz dasselbe; da verwandelt sich Eis in Wasser und umgekehrt beim Überschreiten von 0 Grad.

Das sind nun meiner Ansicht nach die für den Satz der größten Arbeit lehrreichsten Fälle. Die Reaktionen können je nach der Temperatur in dem einen oder anderen Sinne stattfinden, und dann ist offenbar einer der beiden im Gegensatz zum Berthelotschen Prinzip, und von dem Augenblicke an, wo diese Reaktionen näher bekannt waren, wurde das Prinzip in seiner alten Form unhaltbar. Seitdem ist die Form dieses Prinzipes abgeändert, oder vielmehr dieses Prinzip ist durch ein, wie mir scheint, vollkommen richtiges ersetzt worden. Dann muß von den Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie die Rede sein, aber ich will dies nicht umständlich machen.

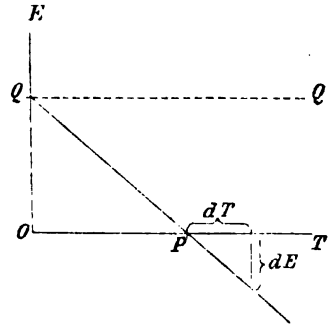
Es gibt zwei derartige Sätze, die Ihnen allen bekannt sind. Der eine betrifft das Prinzip der Erhaltung der Energie, welcher aussagt, daß die Energie in der Form geändert aber nicht vermehrt oder vermindert werden kann. Diesem

ersten Hauptsatze lag auch schließlich die Berthelotsche Auffassung zugrunde. Berthelot nimmt an, daß die Wärme ein Ersatz der Verwandtschaft, eine Äußerung derselben in anderer Form ist. Der Satz von der Erhaltung der Energie sagt dann aus, daß beide gleich sein müssen. Beim Fehlschlagen dieser Behauptung ist der zweite Hauptsatz zu Hilfe gekommen. Ich will durchaus nicht hier mit langen Ausführungen kommen, aber nur die, wie mir scheint, einfachste Fassung geben, in die dieser zweite Hauptsatz gebracht werden kann. Man kann diesen so formulieren, daß er fast selbstverständlich klingt, und dann lautet er so:

Jeder Naturvorgang hat einen Drang, stattzufinden. Dieser Drang ist ein ganz bestimmter, und er wird gemessen, wenn man bestimmt, wie viel Arbeit man aus dem Vorgang herausbekommen kann, und das letztere geschieht, indem man den Vorgang zu verhindern sucht. Ist er z. B. von einer Volumsänderung oder -Vermehrung begleitet, dann kann man ihn durch Druck zurückzuhalten versuchen, und wenn man schließlich den Druck so groß gemacht hat, daß es noch eben geht, dann leistet der Arbeitsvorgang so viel Arbeit, als er nur leisten kann, denn wenn der Druck größer gemacht wird, dann findet der Vorgang nicht mehr statt.

Das Bestehen dieses bestimmten Dranges bei einem Naturvorgang, welcher gemessen werden kann durch die Arbeit, welche der Vorgang leisten kann, das gibt ein neues Mittel zur Verknüpfung von Wärme und Verwandtschaft. Für die zuletzt erwähnten Reaktionen ist dies am einfachsten, denn diese Fälle sind verknüpft mit der Schmelzung, und für die Schmelzungserscheinungen geht aus dem zweiten Hauptsatz eine Beziehung hervor, die Ihnen bekannt ist als die Clapeyronsche Beziehung, welche auch schon von meinem Kollegen Baron von Jüptner hier mitgeteilt wurde. Ich darf diese Beziehung also an die Tafel schreiben. Wenn ich das mit den Buchstaben, die Baron von Jüptner benützte, tue, dann ist: $-\frac{Q}{T} dT = A(v_2 - v_1) dp$. Was diese verschiedenen Buchstaben bedeuten, brauche ich kaum zu erwähnen. Q ist die Wärme, welche die Reaktion begleitet, also im Falle des Schmelzens die latente Schmelzwärme. Beim Zinnzerfall ist es die Umwandlungswärme von Zinn von einer Modifikation in die andere. T ist die absolute Temperatur, A das Arbeitsäquivalent, $v_2 - v_1$ die Volumszunahme bei der Verwandlung; und dp, darauf kommt es jetzt an, ist der Druck, welcher einen derartigen Punkt, Schmelzpunkt oder, wie er in den chemischen Fällen genannt wird, Umwandlungspunkt, um dT verschiebt. Die Schmelzpunkte werden

bekanntlich durch den Druck verschoben. Eis schmilzt bei Druck unterhalb 0°. Nun kann man dieser Gleichung eine viel einfachere Fassung geben, und das möchte ich hier zum Schlusse bringen. Nämlich $A(v_2 - v_1)\,dp$; was bedeutet dieser Ausdruck? $(v_2 - v_1)$ ist die Volumszunahme, welche die Verwandlung oder Schmelzung begleitet, und wenn wir uns denken, daß sie bei einer Temperatur stattfindet, die um dT entfernt ist von der eigentlichen Umwandlungstemperatur, dann kann die Umwandlung einen Druck besiegen: dp. Wenn man also bei der Temperatur, welche um dT von T verschieden ist, aus der Reaktion herausholt, was sie an Arbeit leisten kann, indem man den Gegendruck so hoch als möglich aufführt, das ist bis zu dp, so ist $A(v_2 - v_1)\,dp$ die bei dem Vorgang geleistete Arbeit in Kalorien. Nennen wir dieselbe dE, dann bekommt man auf einmal die obige Formel viel einfacher gestaltet, indem dann $-\frac{Q}{T}\,dT = dE$ gesetzt werden kann. Oder man kann auch nehmen: $-\frac{Q}{T} = \frac{dE}{dT}$. Nun vereinfacht sich die Formel wiederum, wenn angenommen wird, daß sich Q mit der Temperatur nicht ändert. Es gibt Fälle, wo diese Annahme zutrifft. Dann wird die ganze Clapeyronsche Beziehung durch eine graphische Darstellung mit Temperaturen als Abszissen und den Arbeiten der Verwandschaft, beziehungsweise der Wärmegröße als Ordinaten wiedergegeben, die ich Ihnen jetzt zeigen will. Die Temperatur P entspricht dem Schmelz- oder Umwandlungspunkt. Die Werte dT sind von diesem Punkte zu messen.



Nunmehr zeigt sich in einfacherer Weise die Beziehung, welche zwischen Verwandtschaft und Wärmeentwicklung besteht. Die Linie, welche Q und P (die Wärmegröße und den Schmelz- oder Umwandlungspunkt) verbindet, bringt die Neigung zum Stattfinden zum Ausdruck. Letztere

ist beim Schmelzpunkt oder bei der Umwandlungstemperatur 0. Sie kehrt oberhalb des Schmelzpunkts um, und ihr Zeichen entspricht der Neigung des Stattfindens. Die Wärmeentwicklung selbst, welche durch die horizontale Linie dargestellt ist, bleibt konstant. So kommt eine einfache Beziehung heraus und damit Schluß: Das Berthelotsche Prinzip, der Zusammenfall von Wärme und Arbeit der Verwandtschaft ist gültig beim absoluten Nullpunkt, aber wenn man sich von diesem entfernt, dann tritt eine Divergenz ein.

Ich habe nur noch diese kleine Bemerkung beizufügen, daß jetzt auch die Gültigkeit des Berthelotschen Prinzips, die annähernde Gültigkeit bei unserer Erdtemperatur, die ziemlich tief ist, seine Erklärung findet. Wir sind oberhalb des absoluten Nullpunktes nur ein paar hundert Grad. Wir sind schon im Gebiet, wo die Verwandtschaft und die Wärme fast zusammenfallen, aber nicht ganz.

So ist auch die Arbeit, welche auf chemische Vorgänge. Verbrennung, beruhende Motoren erzeugen können, nicht weit von der Reaktionswärme entfernt, fällt damit jedoch nicht zusammen. Ich möchte in einem speziellen Fall an Zahlen zeigen, wie weit man bei derartigen Motoren von der Gültigkeit des Berthelotschen Prinzips entfernt ist, und nur sagen, daß man die Verwandtschaft bei einer Verbrennungserscheinung in verschiedener Weise messen kann. In dem Falle Knallgas geht aus dieser Messung hervor, daß die Bildung von Wasser, H_2O, als Verwandtschaftsarbeit erzeugen kann: 55 Kalorien pro 18 g, und nun können wir sofort vergleichen: Die Wärmeentwicklung ist 58. Also in einem Motor, der mit Knallgas arbeitet und es vollkommen ausnützt, kann man von den 58 Kalorien 55 als Nutzeffekt, aber nicht mehr als diese, erhalten. Für eine annähernde Berechnung ist also bei solchen Motoren die einfache Anwendung der kalorimetrischen Daten ziemlich zulässig.

Das ist das Wesentliche, was ich hier vorbringen wollte. Ich will nicht schließen, ohne vermutungsweise zu äußern, daß Sie sich vielleicht meinen Vortrag etwas anders gedacht, vielleicht etwas anders gewünscht hätten. Von mehreren Seiten habe ich den Eindruck bekommen, daß es hier wünschenswert sei, Propaganda für die Anwendung der Wissenschaft zu machen. Nun muß ich sagen, wie schön auch das Propagandamachen ist, so liegt es sehr wenig in meiner Natur. Ich stelle mich zu dieser Sache mehr so: Der Mann der Wissenschaft hat seine neuen Wege zu suchen, seine neuen Tatsachen zu finden, seine Be-

ziehungen, womöglich seine Gesetze, aber da hört dann auch so ziemlich sein Arbeitsgebiet auf. Ich bin nicht von denen, die nun zu einem Techniker sagen würden: „Sie müssen die Clapeyronschen Gleichungen anwenden, sonst geht Ihre Fabrik zugrunde.“ Ich denke mir, das, was man gefunden hat, soll man in eine möglichst durchsichtige Form bringen, und dann kann man vielleicht noch diese Konzession machen, daß, wenn es auf eines herauskommt, man das Gebiet der Untersuchungen ebenso gut auf einen Fall verlegen kann, welcher der Technik nahesteht, als auf einen, der dieser ganz fremd ist. Das habe ich auch getan. Ich habe mich zehn Jahre lang regelmäßig mit Untersuchungen beschäftigt, die der Kaliindustrie nahestehen, und ich kann als erfreuliches Resultat mitteilen, daß von jetzt an auch ein „Kalitag“ stattfinden wird, der regelmäßig die Kaliinteressenten versammeln will und wird, und wo dann auch die modernen Auffassungen eine ganz erfreuliche Anerkennung schon gefunden haben, wie in Hannover. Das ist sehr schön. Aber sonst denke ich mir: „Haste nie und raste nie, sonst haste die Neurasthenie!“ Es ist schließlich doch die Zeit, die alles lehrt, und nicht der Professor!

Die Photochemie.

Vortrag, gehalten am 2. April 1906 von Hofrat Prof. Dr. **J. M. Eder.**

Licht ist eine Wellenbewegung des Äthers, eine besondere Form von strahlender Energie, zu welcher auch Strahlen elektrischer Energie, Wärmestrahlen u. s. w. gerechnet werden.

Da Licht eine Art von Energie ist, so gilt für dasselbe auch der Satz von der Erhaltung der Energie, welchen van't Hoff in diesem Vortragszyklus erwähnt hat, „daß die Energie sich zwar der Form nach, nicht aber der Menge nach verändern kann". Die Lichtenergie kann also in andere Formen von Energie übergeführt werden, z. B. beim Bestrahlen von Ruß in Wärme, wobei Licht absorbiert wird.

Mitunter kann aber Licht auch chemische Prozesse beeinflussen, wobei gleichfalls Licht absorbiert und zur Auslösung, Beschleunigung oder Durchführung eines chemischen Prozesses verbraucht wird.

Die thermische und photochemische Wirkung des Lichts läuft nebeneinander und kann auseinander gehalten werden, z. B. wird Fehlingsche Lösung (Alkali-Kupfertartratlösung) vom Spektrum so beeinflußt, daß chemische Reduktionen zu Kupferoxydul im ultravioletten Teile herbeigeführt werden, im roten aber Wärmewirkung. Dagegen wird Cyanin, ein lichtunechter blauer Chinolinfarbstoff, im roten und gelben Teil des Spektrums, wo er Licht absorbiert, energisch gebleicht, und es fällt thermische Absorption und photochemische Wirkung auf denselben Spektralbezirk.

Die Absorption des Lichtes und Umwandlung in andere Energieformen hängt also von der Wellenlänge des Lichtes ab.

Das Licht kann verschiedene Arten von chemischen Reaktionen beeinflussen.

Es kann allotropische Änderungen verursachen, z. B. bleibende Modifikationsänderung von gelbem in roten Phosphor.

Die elektrische Leitfähigkeit des Selens wird beim Belichten erhöht. Dies spielt eine große Rolle in der Lichttelegraphie. Nur gewisse Modifikationen des Selens sind lichtempfindlich. Hört die Belichtung auf, so wird der alte große Leitwiderstand von selbst wieder hergestellt. Es tritt wahrscheinlich temporäre Dissoziation oder Ionisierung der Selenmolekel auf.

Während beim Belichten des Selens sehr verwickelte, zum Teil noch nicht ganz sichergestellte Vorgänge auftreten, liegt dies beim Sauerstoff einfacher.

Ozon entsteht aus Sauerstoff nicht immer durch elektrische Entladung, sondern auch durch ultraviolettes Licht, wobei ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen O_2 und O_3 eintritt. Wird feuchte atmosphärische Luft von ultraviolettem Sonnenlicht durchstrahlt, so bilden sich Ozon und sogenannte Nebelkerne, indem wahrscheinlich freie Gasionen entstehen, welche zur Erklärung der meteorologischen Nebelbildung wichtig geworden sind. Hiebei wird der Energieinhalt des Sauerstoffes vergrößert und dabei die Anzahl der Atome im Moleküle von zwei auf drei vermehrt, es findet also gewissermaßen eine Polymerisation statt. Die Photopolymerisation ist namentlich für die organische Chemie wichtig geworden, so z. B. werden Zimtsäure, Styrol, viele Kohlenwasserstoffe im Lichte polymerisiert, eine Lösung von Anthrazen in Anisol (Siedepunkt 152° C), trübt sich am Lichte unter Ausscheidung von unlöslichem Dianthrazen:

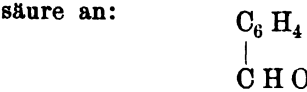
$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20}$$

Anthrazen Dianthrazen.

Es tritt allmählich ein Gleichgewichtszustand ein, den Luther genau untersuchte. Nach dem Aufhören der Belichtung bildet sich allmählich wieder Anthrazen zurück. Das hiebei sich einstellende photochemische Gleichgewicht ist verschieden von den Dunkelgleichgewichten.

Damit Dunkelgleichgewicht unverändert bestehen bleibt, ist kein dauernder Aufwand an Energie erforderlich, vorausgesetzt, daß alle Energieverluste nach außen vermieden sind. Anders ist es bei den photochemischen Gleichgewichten. Hier muß dauernd Licht zustrahlen, damit der Zustand keine Änderung erleidet. Sobald wir den Lichtzutritt hemmen, kehrt unser Gemenge allmählich unaufhaltbar wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Die Aufrechthaltung eines derartigen Dauerzustandes ist also kausal mit einem dauernden Verbrauch der einstrahlenden Lichtenergie verknüpft.

Als Photoisomerisation gibt Ciamician die Umwandlung des Nitrobenzaldehydes in Nitrosobenzoësäure an:



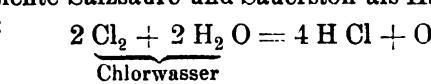
Nitrobenzaldehyd Nitrosobenzoësäure.

Solche Photoisomerisationen sind in größerer Zahl durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber u. a. bekannt gemacht worden.

Das Licht bewirkt häufig Reduktion und Oxydation. Kaliumbichromat auf Papier oder gemischt mit Leim gibt beim Belichten Chromdioxyd, indem die Tendenz herrscht, daß Chromsäure zu Chromdioxyd oder Chromichromat reduziert wird, welches braun ist und Gelatine gerbt, jedoch beim Waschen mit Wasser allmählich Chromsäure abgibt und basische Chromichromate bildet.

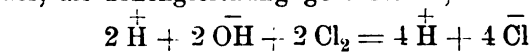
Dieser Prozeß geht auch im Finstern vor sich, braucht aber monate- oder wochenlang. Das Licht beschleunigt den Prozeß gleichsam als Katalysator.

Viele photochemische Reaktionen sind Ionenreaktionen; z. B. die Zersetzung von wässeriger Jodwasserstoffsäure, Chlorwasser u. s. w. am Lichte. Chlorwasser gibt im Lichte Salzsäure und Sauerstoff als Hauptzersetzungsprodukte:



Chlorwasser

oder, als Ionengleichung geschrieben,



Es findet also unter dem Einflusse des Lichtes eine Übertragung der elektrischen Ladungen in elektrolytisch dissoziierten Körpern statt.

Auch die große Lichtempfindlichkeit der Gemische von Ferri- oder Merkurisalzen mit Oxalsäure gehört hieher. Gemische konzentrierter Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure geben belichtet Ausscheidungen von Quecksilberchlorür, während die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert wird. Die Lichtempfindlichkeit der Ferrioxalate, welche in der Lichtpauserei und im Platindrucke eine so große Rolle spielt, zählt gleichfalls zu dieser Art.

Das Licht beschleunigt ferner in vielen Fällen die Oxydation von Fetten, Harzen, ätherischen Ölen, unedlen Metallen u. s. w.

Besonders charakteristisch ist die Oxydation der Leukobasen von Farbstoffen (Groß, König) durch Be-

lichtung, was folgendes Experiment deutlich beweist: wird wässerige Rhodaminlösung mit Essigsäure und Zinkstaub zur farblosen Leukobase reduziert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kollodium gemischt und auf Papier aufgetragen und dieses nun elektrischem Bogenlichte ausgesetzt, so wird die farblose Leukobase rasch gerötet. Es wirkt komplementäres Licht.

Es ist bemerkenswert, daß bei der ältesten photochemischen Reaktion, welche man in der Geschichte kennt, nämlich bei der Entstehung des Purpurfarbstoffes aus dem gelblichen Safte der Purpurschnecke, das Licht eine ähnliche Rolle spielt, indem die Bildung des Purpurfarbstoffes durch Licht begünstigt wird. De Lacage stellte in der Mitte des vorigen Jahrhunders mit Hilfe dieses Farbstoffes Photographien auf Zeugen her. (Reproduktionen von diesen Bildern werden vorgezeigt.)

Der Asphalt wird durch Oxydation im Lichte unlöslich (Verwendung in der Zinkätzung u. s w.; es wird ein Asphaltbild auf Zink gezeigt).

Holzschliff bräunt sich im Lichte; man kann so Photographien auf Holzschliffdeckel oder ordinärem Schreibpapier herstellen (braun auf hellem Grund), hiebei wirkt violettes und ultraviolettes Licht besonders stark (Vorzeigen von solchen Bildern auf Holzschliff und Schreibpapier).

Eine 2%ige Jodoform-Chloroformlösung (Hardy & Willcocksche Lösung) scheidet bei Sauerstoffzutritt Jod im Lichte aus; dieselbe reagiert ganz analog gegen Licht-, Wärme-, Röntgen- und Becquerelstrahlen. Diese Reaktion wird von Dr. Leopold Freund in Wien als chemisches Maß für die Intensität der Röntgenbestrahlung in der Röntgentherapie benützt. Bei diesem Prozesse bewirkt die Photo-Oxydation Dunkelfärbung — viel häufiger aber als diese und die Restituierung von Farben (s. oben Leukobasen) sind Ausbleichphänomene (Vorzeigen von Proben auf Lichtechtheit von Farbstoffen, die Prof. Valenta anstellte und von Ausbleichbildern von Neuhauß, Worel und Szczepanik). Photochromien auf Silberchlorid (Papierbilder) entstehen nach dem Prinzipe des Ausbleichverfahrens (Wiener), (Vorzeigen von Chlorsilber-Photochromien von Seebeck und Verress), während Lippmanns Photochromie durch Interferenzerscheinungen (Scheinfarben) zustande kommt.

Gehen wir nun zum bekannten photographischen Prozesse über, und zwar zum photochemischen Schwärzungsprozesse des Chlorsilbers.

Derselbe ist eine photochemische Spaltung, wobei das Licht in diesem Falle den Molekularkräften entgegenwirkt:

$$2\,AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + Cl$$

Chlorsilber Silbersubchlorid.

Wärme allein kann diesen Prozeß nicht herbeiführen. Die Abspaltung von Chlor aus Chlorsilber wird experimentell mit elektrischem Bogenlichte durchgeführt und mittels Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen. In ein größeres Pulverglas wird feuchtes Chlorsilber hineingebracht und zwischen Stöpsel und Hals des Pulverglases ein in das Innere des Gefäßes tauchendes Jodkaliumstärkepapier befestigt. Belichtet man mit elektrischem Lichte, so färbt sich das Jodkaliumstärkepapier in kurzer Zeit durch das freiwerdende Chlor blau. Feuchtes Chlorsilber schwärzt sich rascher als trockenes, weil Wasser als Sensibilisator wirkt.

Setzt man das Chlorsilber in geschlossenen Röhren dem Lichte aus, so wird sich Chlor im Rohr anhäufen. Sobald ein gewisser Druck erreicht ist, schreitet der Schwärzungsprozeß nicht weiter fort (Gleichgewichtszustand, welcher vom Druck des Chlors und der Intensität des Lichtes abhängt). Würde man das freiwerdende Chlor entfernen, so würde die Schwärzung im Lichte befördert werden. Schließt man Chlorsilber mit Chlorgas in Röhren ein, so vermag schwaches Licht beim Atmosphärendruck nicht zu schwärzen, wohl aber Sonnenlicht, wenn auch schwach; hört die kräftige Belichtung auf, so wird das Chlorsilber wieder weiß.

Bromsilber ist in verschiedenen Modifikationen verschieden empfindlich. Äußerst lichtempfindlich sind Verbindungen des an und für sich hochempfindlichen körnigen Bromsilbers mit Gelatine bei nachfolgender Hervorrufung. In der Bromsilbergelatine haben wir ein empfindliches Reagenz auf Lichtenergie (0·02 S. M. K.). Es schwärzt sich nicht so intensiv im Lichte als Chlorsilber, aber es gibt bei kurzer Belichtung ein sogenanntes latentes Lichtbild; man sagt, das Bromsilber wird „aktiv" gegen Entwickler.

Die Natur des durch Licht „aktiv" gewordenen Bromsilbers oder des latenten Bromsilberbildes ist schwer zu erforschen, weil Bromsilber auf mannigfache Reize ganz ebenso, wie gegen Licht reagiert (Analogie mit Jodoform), z. B. auf stille elektrische Entladungen (Projektion von Elektrographien), auf mechanischen Druck (Projektion eines Druckbildes), auf Berührung mit Hölzern, Metallen (Projektion einer solchen Photechie).

Die Schwärzung durch Holz soll mit der Oxydation von Harz oder ätherischen Ölen und Okklusion des hiebei

entstehenden Wasserstoffsuperoxydes (Russell) zusammenhängen, welches letztere selbst in Verdünnung von weit unter ein Milliontstel Prozent das Bromsilber gegen Entwickler aktiv macht, bezw. von Ozon herrühren, das sich unter gewissen Umständen im Lichte bildet (Blaas & Czermak). Jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß, wie andere Forscher annehmen, eine Art von Strahlung vorliegt.

Es gibt also viele Reize, auf welche die Bromsilbergelatine durch gesteigerte Reduzierbarkeit in sogenannten photographischen Entwicklern (starke Reduktionsmittel) reagiert. Im normalen photographischen latenten Lichtbild nimmt man mit großer Wahrscheinlichkeit die Entstehung eines Subbromides des Silbers an, d. h. die chemische Veränderung des Bromsilbermetalls durch Abspaltung kleiner Mengen Brom.

Ein einfaches Fundamental-Experiment ermöglicht den Nachweis, daß Bromsilber im latenten Lichtbilde eine chemische Veränderung erlitten hat. Während unverändertes Bromsilber glattweg von Fixiernatron (Natriumthiosulfat) gelöst (fixiert) wird und kein entwicklungsfähiger Rest zurückbleibt, widersteht das latente Lichtbild dem Fixieren. Man kann bekanntlich eine Bromsilberplatte belichten, dann fixieren, wonach eine glasblanke Schichte ohne sichtbarer Bildspur zurückbleibt und dann mit Metol-Silbernitrat- oder Zitronensäurelösung entwickeln. Es ist also die Bildsubstanz, das latente Lichtbild, ein chemisch verändertes Bromsilber. Wahrscheinlich ist es Silbersubbromid, weil es der Einwirkung von Salpetersäure viel besser als Silbermetall widersteht. (Projektion eines zuerst fixierten, dann entwickelten photographischen Diapositivs.)

Bromsilber ist hauptsächlich für blaue, violette und ultraviolette Strahlen empfindlich. Gewisse Farbstoffe sensibilisieren das Bromsilber für Rot, Gelb und Grün. Man faßt die Wirkung der Farbensensibilisierung als optische Resonanzerscheinung auf, welche sich vom Lichte auf den absorbierenden Farbstoff und von diesem auf das Bromsilber überträgt. Farbstoffe, welche das Bromsilber vermöge ihrer ausgedehnten Lichtabsorption annähernd für das ganze sichtbare Spektrum sensibilisieren, benutzt man zur Herstellung panchromatischer Platten, z. B. Isocyanine (Äthylrot von Miethe, Pinachrom und Pinacyanol von Dr. König). Solche Platten haben für die orthochromatische Photographie und den Dreifarbendruck enorme Bedeutung erlangt.

Hiemit kämen wir aber ins Gebiet der angewandten Photographie, welches wohl sehr interessant, aber nicht Gegenstand des heutigen Vortrages ist.

Wir wollen vielmehr einige Schlußfolgerungen aus den gegenwärtig erforschten Gebieten der Photochemie ziehen:

Bei den photochemischen Prozessen gibt es ebenso wie bei anderen chemischen Vorgängen vollständige und unvollständige und umkehrbare Reaktionen, Isomerisation und Polymerisation. Die Reaktionen folgen immer den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, wie wir sie aus den Vorträgen von Jüptner, Klaudy und von van't Hoff in diesem Vortragszyklus kennen gelernt haben.

Es vermag Licht jeder Strahlenart chemische Reaktionen zu beeinflussen, je nach der Beschaffenheit des belichteten Körpers.

Bei einer einzigen photochemischen Reaktion (Umwandlung von Anthrazen in Dianthrazen) erfolgt der Verlauf der Reaktion im Lichte nicht nach dem chemischen Massenwirkungsgesetze, sondern die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung im Licht ist nach Luther hiebei direkt proportional dem Betrage der zugeführten strahlenden Energie und unabhängig von den reagierenden Massen oder von der Konzentration. Dies ist jedoch ein Ausnahmsfall!

Photochemische Prozesse können ebenso wie andere chemische Reaktionen endotherm, unter Bindung von Wärme, oder exotherm, unter Freiwerden von Wärme, erfolgen.

Die wichtigste endotherme Lichtreaktion ist der Assimilationsprozeß der Kohlensäure der Luft durch die Pflanzen, wobei dieselbe in Kohlenstoff und Sauerstoff gespaltet wird. Die strahlende Energie des Sonnenlichtes wird dadurch in den Pflanzen bei ihrem Wachstum aufgespeichert und beim Verbrennen, z. B. des Holzes, als Wärme wieder abgegeben.

Auch die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte ist endotherm, d. h. die Lichtenergie leistet chemische Arbeit und speichert gebundene Energie im geschwärzten Chlorsilber an.

Dagegen verläuft die Vereinigung des Chlorgases mit Wasserstoff im Lichte exotherm, indem 22.000 Kalorien hiebei frei werden, was zu explosionsartigen Erscheinungen führt. Trotzdem man Lichtenergie zugeführt hat und ein Teil davon zur Durchführung des Prozesses verbraucht wurde, ist der Energieinhalt der gebildeten Salzsäure schließlich kleiner als jener der einzelnen Bestandteile zu Beginn des Prozesses.

Häufig wirkt Licht bei chemischen Prozessen ähnlich wie Wärme, jedoch ist in den meisten Fällen der detaillierte Verlauf der Lichtreaktionen (der Mechanismus der Reaktion)

anders als im Dunkeln. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die chemischen Gleichgewichte werden in der Regel beim Belichten verschoben.

Das Licht erzwingt in zahlreichen Fällen mit Leichtigkeit diverse chemische Prozesse, welche sich bei Lichtausschluß nicht oder nur schwierig durchführen lassen.

Die Photochemie, die Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes, ist nicht nur durch die Photographie und die photomechanischen Reproduktionsverfahren von hoher volkswirtschaftlicher und kultureller Bedeutung geworden, sondern durch die chemischen Wirkungen des Lichtes werden uns auch in der organischen Natur unerschöpfliche Quellen der Energiezufuhr erschlossen, welche vom Weltenraume zur Erde gelangen. Da es ohne Licht kein Leben geben würde, so haben wir Grund genug, uns mit den photochemischen Prozessen aufs eingehendste zu befassen und der Photochemie einen ebenbürtigen Rang neben der Thermochemie und Elektrochemie zuzuerkennen.

Das Zusammenwirken von Chemie und Ingenieurwesen in der Technik.

Vortrag, gehalten am 1. Dezember 1906 von Dr. **Georg Lunge**, Professor am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Hochverehrte Anwesende!

Es gibt heute kaum ein häufiger gehörtes Schlagwort als dieses: daß die Gegenwart im Zeichen der Technik steht, und ungleich manch anderen Schlagworten ist es sicher vollkommen zutreffend. In unseren Tagen ist ja der Simplon durch einen 20 *km* langen Schienenweg durchbrochen worden; man baut jetzt Dampfschiffe mit Maschinen von über 60.000 *PS**), und für die großartigen Erfolge der chemischen Technik und ihren umgestaltenden Einfluß auf unser ganzes Kulturleben könnte ich wahrlich Beispiele genug anführen, wenn es nicht ganz überflüssig erschiene, für solche Binsenwahrheiten vor dieser hochansehnlichen Versammlung noch besondere Belege beizubringen. Recht viele, wenn auch vermutlich herzlich wenige in diesem Saale, mögen es ja beklagen, daß die Zeiten vorbei sind, wo die sogenannten Geisteswissenschaften neben der schönen Literatur den alleinigen Anspruch darauf erheben durften, das Wesen der höheren Bildung auszumachen, und die Naturwissenschaften kaum, die technischen Fächer überhaupt gar nicht dafür mitzählten, wo z. B. der Philologe und der Jurist auf den Maschinenbauer, auch wenn er in seinem Fache das Höchste erreicht hatte, als einen „Banausen" herabblickte und sich weit über ihn erhaben dünkte. Aber leider ist gar nicht daran zu denken, daß die Nachwirkung dieser Zeiten schon vorbei sei. Unzählige, die in ihren Jugendjahren mit sehr mäßigem Erfolge die Bänke des Gymnasiums gedrückt haben, und die längst

*) Die „Lusitania" hat 68.000 *PS*.

das dort mühsam erlernte kleine Stück Latein größtenteils, das noch kleinere Stück Griechisch überhaupt ganz vergessen haben, glauben im Stolze auf ihre ehemaligen fragwürdigen Leistungen in den alten Sprachen und die angeblich dadurch für ihr ganzes Leben erworbene Veredelung ihres Geistes hochmütig auf den akademisch gebildeten Techniker herabsehen zu dürfen, der nicht nur eine unendlich gründlichere wissenschaftliche Bildung erworben hat, sondern der in vielen Fällen sogar mit Literatur und Kunst weitaus besser als jene ehemaligen Schüler der humanistischen Gymnasien vertraut ist. Sie werden, verehrte Herren, diese Äußerungen gewiß nicht mißverstehen und etwa annehmen, daß ich den Wert einer wirklich gediegenen klassischen, wie man sagt „humanistischen" Bildung herabsetzen wolle. Ich selbst habe eine solche an einem sehr guten Gymnasium genossen, habe sie damals geradezu mit Begeisterung in mich aufgenommen und erfreue mich noch heute an deren Früchten. Aber das Leben und meine Tätigkeit in auf der Naturwissenschaft basierenden Gebieten haben mich gelehrt, nicht nur daß ein andersartiger Bildungsgang, nämlich der auf den Beobachtungs-Wissenschaften aufgebaute, dem humanistischen unbedingt gleichwertig für die Ausbildung auch der feineren und höheren Geistestätigkeit sein kann, sondern darüber hinaus: daß die einseitige Beschäftigung mit den sogenannten, aber auch nur sogenannten Geisteswissenschaften (denn in Wirklichkeit verdienen die Naturwissenschaften diesen Namen im höheren Sinne unbedingt ganz ebenso), daß also diese einseitige Beschäftigung im jugendlichen Alter oft genug, wenn auch ganz selbstverständlich nicht immer, geradezu ein Hindernis abgeben kann für die Auffassung und Durchführung solcher Aufgaben, bei denen scharfe Beobachtung, Maß und Zahl die unentbehrliche Grundlage für erfolgreiche Tätigkeit bilden müssen. Derartigen Aufgaben vermag allzuhäufig ein Mann nicht gerecht zu werden, bei dessen Erziehung der Nachdruck nicht auf Tatsachen, sondern auf Worte, seien es noch so schöne und weise, gelegt worden ist. Unverständlich ist es mir daher, wenn hin und wieder, allerdings heut weitaus seltener als noch vor einem halben oder ganzen Menschenalter, selbst Ärzte und Naturforscher meinen, die Erziehung an realistischen Mittelschulen sei für das akademische Studium ihrer Fächer eine weniger geeignete Vorbildung als die an humanistischen Gymnasien. Diese heutzutage wohl nur ganz vereinzelten Stimmen mochten in früherer Zeit eher eine gewisse Berechtigung besitzen als in der

Gegenwart, wo man auch an den nicht humanistischen höheren Mittelschulen die Bildung des Geistes keineswegs über der des Verstandes vernachlässigt.

Eine der schädlichsten Nachwirkungen jenes in den „maßgebenden“ Kreisen, d. h. in den die Staatsgeschäfte führenden, wohl noch heut sehr allgemein herrschenden Vorurteiles zugunsten der Manipulation des Wortes, statt der Erkenntnis der Tatsachen, ist der leider in manchen großen Ländern bis zum heutigen Tage bestehende und kaum an wenigen Punkten durchbrochene Vorrang, den der Jurist auf allen Stellen des öffentlichen Lebens behauptet, und der sich bis weit in die Gebiete erstreckt, die unbedingt dem Techniker anheimfallen sollten — nicht nur als dem dienenden Werkzeuge, das die mehr oder weniger klaren Intentionen der Herren da oben in die Wirklichkeit zu übersetzen hat, sondern als dem Schöpfer und Leiter selbst. Auch hier werden Sie mich gewiß nicht dahin mißverstehen, als ob ich den Wert der für geordnete Staatszustände unbedingt mit in vorderster Linie stehenden Rechtsprechung oder auch nur denjenigen einer scharfen Schulung in der Unterscheidung von Rechten und Pflichten sowie in der Klassifikation aller möglichen persönlichen und dinglichen Verhältnisse verkennen wollte, den eine zweckmäßige juristische Ausbildung in so hohem Maße gewährt. Aber die übertriebene Wertschätzung dieser Ausbildung, wie sie sich noch heut dadurch kundgibt, daß die Juristen auf allen Verwaltungsgebieten die erste Violine spielen, ja häufig die ganze Musik machen, diese dem Staatswohle so schädliche Einseitigkeit ist ein Überbleibsel aus früheren Zeiten, das wie ein Fossil hineinragt in den lebendigen Organismus der heutigen Kultur mit ihrer riesenhaften Entwicklung der Technik auf allen Gebieten des Verkehrs und der Industrie. Allzulange kann es doch nicht mehr dauern, bis der Techniker über diese rückständigen Anschauungen triumphieren wird, und bis er, ohne das dem Juristen gerechterweise verbleibende Gebiet zu schmälern, die ihm zukommende völlige Gleichstellung mit dem Juristen auch im öffentlichen und geselligen Leben erworben haben wird.

Einigkeit macht stark, und zum Glücke herrscht Einigkeit unter allen Zweigen der Technik darüber, daß sie einander gegenseitig unterstützen müssen, um ihre höchsten Ziele zu erreichen — und auch darüber, daß diese Ziele auf wissenschaftlicher Basis angestrebt werden sollen. Darüber ist ja kein Wort zu verlieren, daß die Wissenschaften, welche der Techniker handhabt, ihrerseits auf

der breitesten Grundlage der Erfahrung stehen müssen, aber mit dem wichtigem Zusatze: daß die bloße Empirie immer nur als erstes Stadium gelten darf, über das der Techniker sobald wie möglich hinauszukommen suchen muß, erstens dadurch, daß er die Erfahrungstatsachen, wo immer tunlich mit den Methoden der Mathematik behandelt und sie dadurch vertieft, zweitens dadurch, daß er die Resultate der Naturwissenschaften, und zwar aller in Betracht kommenden, darauf anwendet und die empirisch gewonnenen Daten dann einerseits in rationeller Art aufklärt, andererseits in fruchtbringender Weise weiter entwickelt. Schon dieser, gewiß keines speziellen Beweises bedürfende Satz führt dahin, daß der Ingenieur und der Chemiker einander ergänzen müssen; noch mehr aber die offenkundige Tatsache, daß beide auch in technischer Beziehung auf einander angewiesen sind, und daß die staunenswerte Entwicklung der neuen Technik ohne ein solches Zusammenwirken vollkommen undenkbar wäre. Das Ingenieurwesen und die technische Chemie haben nur durch gegenseitige Befruchtung ihren heutigen Stand erreichen können, und nur durch diese wird die mit vollster Sicherheit zu erwartende weitere Entwicklung beider Disziplinen zustande kommen. Damit sage ich ja keinem der hier anwesenden Herren etwas Neues. Aber man kann ja nicht immer bloß ganz Neues vorbringen wollen; dann liefe man sogar Gefahr, daß das Neue nicht immer gut und das dabei mitlaufende Gute doch nicht neu wäre. Es muß gestattet sein, uns hin und wieder einfach zu vergegenwärtigen, auf welchen Gründen und auf welchen Tatsachen die Anschauungen beruhen, die wir ohne weiters als richtig annehmen. Diese Betrachtung hat mich ermutigt, das Zusammenwirken von Chemie und Ingenieurwissenschaften zum Thema des Vortrages zu wählen, den ich die Ehre habe, vor dieser hochansehnlichen Zuhörerschaft halten zu dürfen — einer der kompetentesten, die sich dafür in der ganzen Welt finden ließe.

Es gebührt sich, daß gerade ein Mann meines Faches das Hauptgewicht auf den Beistand legt, den der ausübende Chemiker von der Ingenieurwissenschaft erfahren hat, und daß auch dieser Vortrag sich zum allergrößten Teile hiemit beschäftigt. Natürlich rede ich hier nicht von dem Laboratorium des „reinen“ Chemikers, obwohl auch dieses heutzutage bei größeren Verhältnissen mit maschinellen Vorrichtungen aller Art ausgestattet ist. Was aber sollte der „technische“ Chemiker in neuerer Zeit für seine Fabrikanlagen schon bei deren Projektierung und weiterhin

im Betriebe ohne die Mitwirkung des Baumeisters, des konstruierenden Bau-Ingenieurs, des Kesselschmiedes und des Maschinenbauers anfangen! Der Baumeister muß nicht nur die Gebäude für ihn entwerfen und errichten; er muß die Öfen verschiedenster Art konstruieren und derartig ausbauen, daß sie ihren Zweck wirklich erfüllen und nicht nach kurzer Zeit unbrauchbar werden. Allerdings ist das ja nicht Sache jedes beliebigen Architekten oder Bauverständigen, sondern von Spezialisten, die gerade auf diesem Gebiete Erfahrungen besitzen. Weniger häufig kommt der chemische Techniker in die Lage, den Zivil-Ingenieur (Bau-Ingenieur) zu beanspruchen, doch bei großen Anlagen wird auch dieser für Dachkonstruktionen, Brücken, Schienenwege u. s. w. in Tätigkeit treten müssen. Der Kesselschmied hat nicht nur für die Dampfkessel, sondern für unzählige anderweitige Gefäße für jeden möglichen Zweck zu sorgen, und ebenso ausgedehnt ist die Mitwirkung des Maschinenbauers, abgesehen von den Bewegungsmaschinen und anderweitiger eigentlicher Maschinerie aller Art und häufig von gewaltigen Dimensionen, auch für Röhrenleitungen, Verbindungen, Abschlüsse u. dgl. mehr.

Allerdings ist es ja nicht immer nötig, und häufig schon der Kosten wegen ausgeschlossen, daß für jeden der genannten Zwecke ein eigentlicher Fachmann, also eben ein Ingenieur, beigezogen werde. Der technische, im Gegensatze zum „reinen“ Chemiker soll ja gerade in allen jenen Fächern ein gewisses Maß von Kenntnissen besitzen, die ihn befähigen, für einfachere Fälle sich selbst zu helfen. Wenn ihm diese Kenntnisse abgehen oder deren Umfang zu gering ist, so wird er sich bescheiden müssen, nicht die Leitung eines Betriebes zu erhalten, sondern im Laboratorium der Fabrik zu verbleiben, bis er sich allmählich, eben durch Erwerbung „technischer“ Erfahrung, darüber hinaus arbeiten und als Betriebsführer oder schließlich als Leiter der ganzen Fabrik brauchbar erweisen kann. Freilich gelingt dies recht vielen nicht, und sie verharren dann ihr Leben lang in untergeordneten Stellungen.

Zu solchen Kenntnissen „technischer“ Art kann ja der Chemiker auf verschiedenen Wegen gelangen. Der chemische Fabrikant früherer Generationen, der allerdings nur in Ausnahmefällen den Titel eines wirklichen Chemikers verdiente, erwarb sich regelmäßig praktische Erfahrung genau ebenso wie in dem Fache, das das Hauptfeld seiner Tätigkeit bezeichnet, auch in allen den Dingen, die zu deren Ausübung weiterhin nötig waren, auf dem Wege der Anschauung, indem er zuerst als Lehrling oder

Gehilfe in eine mehr oder weniger bedeutende Fabrik eintrat, häufig in die seines Vaters oder eines Verwandten. Da sah er zu, wie man Gebäude einfachster Art errichtete; wie man Kochkessel einmauerte, wie man Röhren legte und verband, wie man die wenig komplizierten Maschinen jener Zeit aufstellte, wie man die Öfen für Feueroperationen baute und dergleichen mehr. Wenn er einen offenen Blick hatte und einigermaßen Intelligenz besaß, so gelangte er im Laufe der Jahre nicht nur dahin, derartige Dinge selbst anordnen und ausführen zu können, sondern auch Verbesserungen darin auszudenken. Freilich war es schon damals sprichwörtlich, wie viel „Lehrgeld" man recht häufig in der Form von mißglückten Apparaten, von nicht gehen wollenden Maschinerien, von massenhaft verdorbenen Fabrikaten u. dgl. mehr zahlen mußte. Keineswegs besser stand die Sache, wenn es sich nicht um einen einfachen Routinier handelte, der in eine chemische Fabrikation nur durch verwandtschaftliche Beziehungen oder durch reinen Zufall hineinkam, sondern um einen Mann, der zielbewußt Chemie studiert hatte und seine wissenschaftlichen Kenntnisse in der Praxis anwenden wollte, sei es zur Ausübung einer schon bekannten Fabrikation, sei es zur Durchführung einer von ihm im Laboratorium gemachten Erfindung. Auch ein auf solch wissenschaftlicher Grundlage stehender Jüngling oder Mann mußte die technische Seite seines Wirkens, also die große Hauptsache desselben, rein durch die Praxis selbst erlernen, gerade wie der Schneider das Kleidermachen oder der Barbier das Rasieren. Vor jenem rohen Empiriker hatte er freilich schon damals einige große Vorzüge: Er konnte seine Ausgangsmaterialien, seine Zwischenprodukte und seine Endprodukte auf ihre Beschaffenheit chemisch untersuchen; er konnte zuweilen (nicht immer!) den Gang der Fabrikation bei Störungen leichter als der Empiriker wieder in Ordnung bringen, und er konnte darin auch oft Verbesserungen anbringen — beides aber als Chemiker doch nur, soweit die eigentlich chemischen Reaktionen in Betracht kamen, während da, wo es sich um mechanische Dinge handelte, der gelernte Chemiker häufig die Vorgänge weniger praktisch auffaßte und beeinflußte als der unstudierte Praktiker und deshalb wohl ganz ebenso viel Lehrgeld der oben erwähnten Art zahlen mußte. Das trug sich, wie wir sehr gut begreifen, selbst dann zu, wenn ganz hervorragende Professoren der Chemie, Berühmtheiten in ihrer Wissenschaft, sich an die Ausführung ihrer Ideen im Großen machten. Ihre Unkenntnis der Mittel, die zur

Übertragung von Laboratoriumsprozessen auf den Maßstab einer Fabrik erforderlich sind, wurde damals auch nur ausnahmsweise gut gemacht durch sachverständigen Beirat des Ingenieurs, der, wenn er überhaupt gefragt wurde. sehr häufig nicht die richtige Lösung der Aufgabe fand, weil diese in Gebieten lag, mit denen seine sonstige Tätigkeit ihn nicht vertraut gemacht hatte, und weil er in rein mechanischer Weise das, was für andere Fälle dienlich war, auch auf jene ganz andersartigen Zwecke anwenden wollte. Im großen und ganzen steckte also die chemische Fabrikation in den recht drückenden Schuhen der äußerlichen Erfahrung, wie sie von dem Fabrikanten stückweise in der Praxis selbst erworben worden war.

So standen also die Dinge bis etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, und eher noch etwas später, freilich mit bemerkenswerten Verschiedenheiten im einzelnen, sowohl in lokaler wie auch in fachlicher Beziehung. Um zunächst von der letzteren zu reden, so muß betont werden, daß schon damals und eigentlich gleich vom Anfang an einige große chemische Gewerbszweige allerdings an den Fortschritten der mechanischen Fächer vollen Anteil genommen hatten. Ich nenne davon nur wenige, die aber ganz großartige Industrien bedeuten, nämlich die Metallgewinnung, die Rübenzuckerfabrikation und die Leuchtgasfabrikation. Aber hier war doch von einem Zusammenwirken des Ingenieurs mit dem Chemiker in der Tat wenig zu spüren, weil damals gerade der Chemiker in jenen Industrien nur wenig zu sagen hatte und in der Mehrzahl der Fälle seine Mitwirkung ganz fehlte oder sich auf ein Minimum beschränkte. Schon damals wurden also alle Hilfsmittel des Maschinenbaues in jenen Industrien in zielbewußter Weise angewendet. Durchgängig standen an der Spitze des Betriebes nicht Chemiker, sondern mechanisch ausgebildete Techniker, was sich übrigens auch heute noch sehr allgemein vorfindet, wo doch die Chemie ihren gebührenden Rang auch dort erhalten und ganz gewaltige Umgestaltungen der Arbeitsweisen bewirkt hat. Lokale Verschiedenheiten traten natürlich damals ebenfalls zutage, vielleicht in mancher Beziehung noch schroffer als jetzt. Selbstverständlich müssen wir dabei ins Auge fassen, daß eine ganze Anzahl von Industrien, die ganz bestimmt einen chemischen Charakter tragen, und in denen heut eine große Menge von Chemikern beschäftigt ist, zu jener Zeit überhaupt nicht zu den chemischen Industrien gezählt und überall auf rein empirische handwerksmäßige Weise betrieben wurde. Ich will davon nur die Seifensiederei, die

Gerberei, die Bierbrauerei wie überhaupt die Nahrungsmittelindustrien nennen. Ganz sicher gehörte hiezu damals auch das heute den Chemiker so intensiv beschäftigende Gebiet der Färberei. Doch zeigt sich gegen Ende der Periode, von der wir hier sprechen, in Frankreich schon der Anfang einer wissenschaftlichen Behandlung dieses Gewerbes, wofür ich nur das klassische Werk von Persoz anführen will. Überhaupt müssen wir nach Frankreich schauen, wenn wir in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts gewahren wollen, einerseits, wie nach und nach in solchen Industrien, die zwar damals gar nicht als chemische galten, die aber in Wirklichkeit auf chemischer Basis ruhen, dies durch wissenschaftliche Erforschung ihrer Prinzipien zur Geltung kommt, wofür wir in den bahnbrechenden Arbeiten Chevreuls über die Fette das hervorragendste Beispiel finden; andererseits, wie der chemische Fabrikant seine Apparate allmählich nicht mehr selbst zusammenstellt unter Beihilfe des ersten besten Handwerkers, sondern den Maschinen-Ingenieur herbeizieht, um seine Apparatur möglichst rationell zu gestalten, und um Raum, Zeit und Betriebskosten zu sparen, obwohl dies so gut wie immer ein erhöhtes Anlagekapital bedeutet. Großes hat in dieser Richtung die um 1830 erfolgte Gründung der École Centrale in Paris geleistet, die noch heute nach demselben Prinzipe geführt wird, nämlich dem, daß alle zukünftigen Industriellen die gleiche Vorbildung in den mathematischen und technischen Fächern empfangen, gleichviel ob sie später Bau-Ingenieure, Maschinen-Ingenieure oder technische Chemiker werden sollen. Das geschah in der richtigen Einsicht, daß alle jene drei Berufe bis zu einem gewissen Grade von jedem beherrscht werden müssen, der in einem derselben als Hauptfach in leitender Stellung tätig sein will. Allerdings hat man in der École Centrale die zur Ausbildung des Technikers unter solchen Bedingungen erforderliche Zeit entschieden zu kurz bemessen, um so mehr, als von vornherein und mit allergrößtem Rechte auf gründliche Beherrschung der mathematischen Fächer gesehen wurde. In den drei Jahren, die der Studiengang an der École Centrale erfordert, ist trotz der sorgfältigen Sichtung der Eintrittskandidaten und der strengen Disziplin des Institutes von der großen Mehrzahl der Studierenden das vorgesteckte Ziel nicht oder doch nicht auf allen Seiten zu erreichen. Am meisten hat, wie es scheint, hiebei die Chemie Schaden genommen, der dort neben der Mathematik und den Ingenieurwissenschaften eine viel zu geringe Zeit und Vertiefung gegönnt ist, was sich dann

recht sehr geltend machte, wenn die früheren Élèves in eine chemische Fabrik eintraten oder eine solche gründeten. Verschiedene chemische Industrien sind allerdings in maschineller Beziehung in Frankreich damals zu hoher Blüte gelangt, aber andere mußten um so mehr zurückbleiben, weil es den Technikern zu sehr an der eigentlichen Chemie fehlte, obwohl die Wissenschaft der Chemie in Frankreich auch damals durch Namen allerersten Ranges vertreten war: Gay Lussac, Dumas, Regnault, Chevreul und viele andere.

Wieder anders stand es in England und Schottland. Die chemische Industrie hat von vornherein ihren reichlichen Anteil an dem allgemeinen Aufblühen des Gewerbefleißes in Großbritannien genommen, der sich dort seit zwei Jahrhunderten im Zustande des inneren Friedens entwickeln konnte, während das kontinentale Europa 25 Jahre lang im Gefolge der französischen Revolution unter fortwährenden Kriegen seufzte. Die Versuche Napoleons, durch die Kontinentalsperre auf künstlichem Wege eigene, von England unabhängige Industrien zu züchten, hatten nur in wenigen Fällen Erfolg, und auch von diesen versagten die meisten, als nach Abschluß des Friedens die englischen Waren wieder zur Einfuhr nach Frankreich, Deutschland u. s. w. gelangten. So behielt also England einen weiten Vorsprung in Handel und Industrie auf allen Gebieten. Besonders machtvoll blühte damals, d. h. um 1850, in England die Textilindustrie auf, und im engen Zusammenhange damit die chemischen Fabriken, welche die für die Verarbeitung und vielfältige Behandlung der Textilerzeugnisse nötigen Waren lieferten. Zunächst mußte allerdings das meiste in dieser Beziehung von Frankreich gelernt werden, doch ist ja die Darstellung der Schwefelsäure in Bleikammern und die des Chlorkalks schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts in Großbritannien erfunden worden. Freilich haben damals die Franzosen nicht nur auf diesen Gebieten ganz wesentliche Vervollkommnungen hinzugebracht, die von den Engländern erst gelernt und übernommen werden mußten, sondern ihnen verdanken wir die Erfindung des Leblanc-Verfahrens zur Darstellung der Soda, das dann drei Vierteljahrhundert das fast allein herrschende gewesen ist. In England konnte man auf diesem Gebiete zuerst nicht mitkommen, weil das als Ausgangsprodukt dienende Kochsalz mit einer abenteuerlich hohen Verbrauchssteuer belegt war, die unsinnigerweise auch von dem für gewerbliche Zwecke verwendeten Salze erhoben wurde. Die Aufhebung dieser Steuer im Jahre 1823 belebte wie mit einem Zauber-

schlage alle Industrien, die jenes Rohmaterial bedurften, in erster Linie natürlich die Sodafabrikation, aber im direkten Zusammenhange damit auch die Fabrikation der Schwefelsäure und der anderen Mineralsäuren. Wenige Jahrzehnte darauf finden wir England unbedingt dominierend auf diesem Gebiete wie auch auf den meisten anderen der anorganisch-chemischen Technik, und viele Jahre hindurch, etwa bis 1870, teilweise darüber hinaus, hat England diese hervorragende Stellung behauptet. Dies verdankte es, neben der Energie, dem weiten Blicke, dem Fleiße, Geschäftssinn und der praktischen Veranlagung seiner Bevölkerung, nicht zu vergessen auch der im Vergleich zu den kontinentalen Verhältnissen viel größeren Freiheit von Bevormundung durch die Behörden, doch mit in erster Linie der Begabung der Engländer in mechanischer Beziehung, also ihrem Geschicke, Maschinen und überhaupt alles, was wir unter Ingenieurwesen begreifen, zu erfinden und für Fabrikations- und Verkehrszwecke zu verwenden. Dasselbe Volk, dem wir die Eisenbahnen, die Dampfschiffe, die Verdrängung der Handarbeit durch Maschinen in der Spinnerei und Weberei und in unzähligen anderen Industrien, den Ersatz des Handfrischens durch das Bessemerverfahren, u. s. w. u. s. w. schuldig sind, hat im dritten Viertel des vorigen Jahrhunderts auch in der chemischen Technik die größten Fortschritte gemacht. Wir können das besonders gut verfolgen, weil schon damals das Patentwesen in England hoch entwickelt war und alle Patentbeschreibungen seit über 200 Jahren gedruckt vorliegen. Die chemischen Fabrikanten Englands haben es von jeher verstanden, sozusagen auf intuitivem Wege höchst zweckmäßige Apparaturen zur Ausführung chemischer Prozesse zu schaffen, deren Prinzip sie schon darum meist nicht erfinden konnten, weil sie in den wenigsten Fällen gelernte Chemiker waren. Auch in bezug auf den Maschinenbau fehlte ihnen meist die wissenschaftliche Grundlage, auch soweit eine solche schon damals überhaupt geschaffen war, aber diesen Mangel ersetzten sie in einer für die damalige Zeit durchaus zweckentsprechenden Weise durch die allgemeine, auch heute dort noch sehr viel verbreitete Übung, daß auch die Söhne bemittelter Väter oder der Fabrikanten selbst sofort nach Verlassen der Primarschule als Lehrlinge in einen Betrieb eintraten und auf diesem Wege in ganz jungen Jahren sich praktischen Blick und Findigkeit in mechanischer Richtung erwarben, freilich recht sehr auf Kosten der allgemeinen Bildung in literarischer und ästhetischer Beziehung und auch der Ausbildung in den Naturwissenschaften selbst.

So wurde also in jenen Jahren, d. h. im mittleren Teile des vorigen Jahrhunderts, durch Männer, wie die Muspratts, Tennant, Gossage, Dunlop, Chance und andere, die anorganisch-chemische Fabrikindustrie in England und Schottland zu höherer Blüte als in irgend einem anderen Lande gebracht. Diese Männer waren meist eigentlich keine Chemiker, allerdings auch nicht etwa Maschinenbauer von Fach, sie waren einfach Praktiker, die ihre Anschauungen und Erfahrungen überall hernahmen, wo sie konnten, die dann ein bemerkenswertes Geschick darin zeigten, immer wieder neue praktische Hilfsmittel zu ersinnen, auch für Prozesse, deren inneres Wesen sie gar nicht recht verstanden oder auch damals gar nicht verstehen konnten, aber in deren Schule gerade der theoretisch gebildete Chemiker außerordentlich viel für den Beruf des Fabrikanten lernen konnte. Eine ganz eigentümliche Erscheinung finden wir in England, nämlich, daß dort unter den größten Erfindern häufig Männer auftreten, die ganz außerhalb des eigentlichen Faches stehen — eine Erscheinung, die ausnahmsweise auch anderwärts vorkommt, in England aber fast die Regel ist. Der Reformator der Darstellung des Chlors, Walter Weldon, war ein Journalist von sehr guter literarischer Bildung, aber mit ursprünglich ganz geringen chemischen Kenntnissen und absolut ohne jede Berührung mit der Praxis in irgend welcher Form. Henry Bessemer war Messinggießer, hatte also immerhin etwas mit Metall, wenn auch nicht mit Eisen, zu tun. Aber Sidney Gilchrist Thomas war ein Schreiber im Kriegsministererium, der nie eine Eisenhütte gesehen hatte, und der sich Kenntnisse in Chemie und Metallurgie in den späteren, berufsfreien Tagesstunden erwarb, die seine Kollegen in England durchgängig auf dem Cricketfeld oder bei anderem Sport, diejenigen in Deutschland und Österreich recht häufig im Bier- oder Weinhaus zubringen.

Noch einen merkwürdigen, wenn auch sonst anders liegenden Fall will ich erwähnen. Der Entdecker der ersten Anilinfarbe, William Henry Perkin, dessen Jubiläum im Juli dieses Jahres von den Fachgenossen aller Länder mit dem größten Enthusiasmus gefeiert worden ist, war mit 16 Jahren in das Laboratorium von A. W. Hofmann eingetreten, der damals in London Professor der Chemie war. Schon mit 18 Jahren fand Perkin, als er sich um die (beiläufig bis heute noch nicht geglückte) Synthese des Chinins bemühte, die erste aus Steinkohlenteerbenzol herstellbare Farbe, das Mauve, auf, und schon im nächsten

Jahre, also in einem Alter, in dem die große Mehrzahl unserer Jünglinge erst von der Mittelschule kommt, gründete er ohne jede „praktische“ Erfahrung eine Fabrik dieses Farbstoffes, die so viel Erfolg hatte, daß er davon in kurzem ein reicher Mann wurde. Von seinen späteren großen Erfolgen als Erfinder und nicht minder als Mann der reinen Wissenschaft will ich nicht reden und will nur darauf hinweisen, daß auch bei ihm, wie bei den vorhin genannten Nicht-Chemikern, sich der dem Engländer so häufig eigene praktische Sinn erweist, der auch ohne fachliche Schulung zum Ziele kommen kann.

Selbstverständlich passierte es auch diesen hervorragenden Männern der Praxis gar nicht selten, daß sie recht viel Zeit und Kapital auf Dinge wegwarfen, die keinen Erfolg hatten. Manchmal lag das daran, daß sie, eben wegen ihrer Unkenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen, von vornherein einen falschen Gedanken erfaßten und diesen nun mit aller Zähigkeit durchzuführen suchten, unbekümmert um fortwährende Fehlschläge, auf die ja der Praktiker bei seinem tastweisen Vorgehen nicht allzuviel Gewicht legt, in der Hoffnung, durch Beharren schließlich doch ans Ziel zu kommen. Aber diese Fehlschläge ereigneten sich gar nicht selten auch dann, wenn der Grundgedanke der Erfindung ein ganz richtiger war und sich in der Tat *später* auch mit vollem Erfolge hat verwirklichen lassen. Das kann dann entweder daran liegen, daß der Erfinder doch diese oder jene anscheinend nebensächliche Schwierigkeit übersehen hatte, ohne deren Beseitigung das Hauptprinzip nicht zu verwirklichen ist; oder aber daran, daß ihm, oder vielleicht auch den von ihm konsultierten Ingenieuren, die richtigen mechanischen Mittel zur Durchführung seiner Idee noch nicht bekannt waren. Gestatten Sie mir, dies an einem bemerkenswerten Beispiele nachzuweisen. Eine der großen Aufgaben, die dem technischen Chemiker im vorigen Jahrhundert gestellt waren, und an deren Lösung sich ungezählte Erfinder in allen Industrieländern beteiligt haben, war die Verwertung der großen Raum einnehmenden und enorme Belästigung der ganzen Nachbarschaft durch Verunreinigung der Luft und der Wasserläufe verursachenden Auslaugerückstände von der Leblanc-Sodafabrikation. Es mag hier eingeflochten werden, daß das erste dauernd im Großbetrieb eingeführte Verfahren, das diesen Zweck wenigstens bis zu dem Grade erreicht hat, die Belästigung auf einen erträglichen Grad zurückzuführen, auf österreichischem Boden, in Aussig, entstanden ist, nämlich das Schwefelgenerations-Verfahren

von Max Schaffner, von dem ich bald noch in anderem Zusammenhange einige Worte sagen muß. Schaffners Erfindung datiert von 1861, aber jene Bestrebungen sind allerdings viel älter, ohne freilich bis dahin irgendwo zur dauernden Einführung in den Betrieb gekommen zu sein. Eines der ältesten Patente, vom Jahre 1837, ist das von William Gossage, also einem der Männer, die ich vorhin unter den großen Praktikern von Englands chemischer Industrie genannt habe. Schon damals hatte er den Gedanken gefaßt, den Sodarückstand (dessen Hauptbestandteil das zu jener Zeit noch vollkommen nutzlose und dabei für die Nachbarschaft schädliche Schwefelkalzium ist) dadurch gleichzeitig zu verwerten und unschädlich zu machen, daß man ihn mit feuchter Kohlensäure behandelt, die sich mit dem Schwefelkalzium in festes Kalziumkarbonat und gasförmigen Schwefelwasserstoff umsetzt. Eine ganze Anzahl von Bedingungen, die die Ausführung dieses Gedankens ermöglichen, hatte Gossage schon ganz richtig erkannt leider aber nicht alle; namentlich hatte er ebenso wenig wie irgend ein anderer Chemiker noch viele Jahre nachher eine brauchbare Methode gefunden, um das entstehende verdünnte Schwefelwasserstoffgas auszunutzen. Er ließ aber nicht ab, daran zu arbeiten, und nach 17 Jahren fortwährender Versuche glaubte er das Ziel erreicht zu haben. Er ließ sich dadurch verleiten, gleich mit allen Sodafabrikanten seines Wohnortes Widnes, wo es mehr solche Fabriken als an irgend einem anderen Orte der Welt gab, einen Vertrag auf eine Reihe von Jahren abzuschließen, wonach er ihre Auslaugerückstände zur Behandlung übernahm. Aber er hatte sich den Sieg zu früh zugeschrieben und hatte sich schwer getäuscht. Die Durchführung seines Verfahrens zeigte, daß in vielen Einzelheiten desselben noch Mängel bestanden, die eben nicht zu beseitigen waren, und daß der Ertrag unter keinen Umständen die Kosten deckte. Das wurde bald so offenbar, und das redliche Streben des Erfinders Gossage war so allgemein anerkannt, daß fast alle seine Kollegen ihn von dem Vertrage entbanden. Eine einzige Firma, Hutchinson & Co., war kleinlich genug, auf ihrem Kontrakte oder einer dem versprochenen Vorteil entsprechenden Entschädigung zu bestehen, und dies kostete dem allgemein hochgeachteten, auch im Auslande damals schon berühmten Manne, der 30 Jahre seines Lebens an diese Sache gesetzt hatte, fast sein ganzes Vermögen. Und doch hatte er im Grunde recht gehabt, wie er es auch 1861, mitten in jener für ihn so schlimmen Zeit, in einem Vortrage vor der British Association be-

stimmt behauptete. Erst 1887, also genau 50 Jahren nach dem ersten Patente von Gossage, wurde das Patent genommen, welches, wesentlich auf Grund inzwischen von anderer Seite geleisteter Beiträge, eine wenn auch nicht ideal vollkommene, aber doch praktisch genügende Lösung der Aufgabe brachte. Es ist dies das Verfahren von Claus und Chance, mit dessen Einzelheiten ich Sie aber verschonen will.

Bezeichnend für den damaligen Stand der chemischen Technologie auf dem Kontinente ist die Entstehungsgeschichte der hervorragendsten österreichischen chemischen Fabrik, die zugleich eine der größten und schönsten der ganzen Welt ist, der zu Aussig. Sie wurde, wie man in der in diesem Jahre zu ihrem 50jährigen Jubiläum herausgegebenen Denkschrift lesen kann, im Jahre 1856 angelegt von einem ehemaligen Apotheker unter technischer Beihilfe eines Maurerpoliers und eines Zimmermeisters, die alle drei allerdings schon in einer süddeutschen chemischen Fabrik tätig gewesen waren. Von der Mitwirkung eines Architekten und eines wirklichen Maschinenbauers wurde augenscheinlich ganz abgesehen. Die Folgen davon machten sich auch bald genug geltend, und der Ruin wurde nur abgewendet durch Berufung eines an einer technischen Hochschule gebildeten, darauf auch schon in der Praxis bewährten Mannes, der Ihnen allen als eine der Leuchten der österreichischen chemischen Industrie bekannt und der mir stets als Vorbild für den technischen Chemiker erschienen ist, Max Schaffner.

Sein erstes Wirken fällt genau in dieselbe Zeit, wo ich selbst mich bemühte, in Deutschland die Anfangsgründe der Praxis zu erwerben, freilich mit recht mäßigem Erfolge, so daß ich mich im Jahre 1864 entschloß, nach England überzusiedeln, um dort an der Quelle der chemischen Großpraxis selbst zu schöpfen, wie es schon vorher und um dieselbe Zeit eine Anzahl anderer deutscher Chemiker getan haben, von denen ich nur Caro, Martius, Pauli und Mond nennen will. Alle die Genannten, mit Ausnahme des letzteren, sind dann später wieder nach Deutschland zurückgekehrt und haben mit an erster Stelle zum Aufschwunge der dortigen chemischen Industrie beigetragen, der mit dem politischen Hervortreten Deutschlands wohl nicht nur zeitlich zusammenfällt. Um jene Zeit begann eben auch in Deutschland, was in Frankreich schon erheblich früher eingetreten war, die innige Verbindung der Ingenieurwissenschaften mit der chemischen Fabrikation.

Gestatten Sie mir nun, verehrte Zuhörer, an einigen wenigen Einzelbeispielen zu verfolgen, welche Förderung die Prozesse der chemischen Fabrikation durch die Mitwirkung der Tätigkeit des Maschinen-Ingenieurs erfahren haben. Der Rahmen dieses Vortrages verbietet es schon von vornherein, hiebei ins einzelne zu gehen; wir können die Züge nur im großen und ganzen erfassen. Ich beginne mit der Zuckerfabrikation, die nach zwei Richtungen eine Besonderheit darbietet. Erstens ist der Zucker in den Ausgangsmaterialien, also dem Zuckerrohr und der Zuckerrübe, schon fertig gebildet enthalten; es handelt sich nur darum, ihn in reinem Zustande abzuscheiden und in käufliche Form zu bringen. Es ist ein Edukt, kein Produkt, und wo die ihn begleitenden fremden Körper seiner Verwendung als Genußmittel keinen großen Eintrag tun, wie es beim Zuckerrohr der Fall ist, besteht seine Gewinnung fast ausschließlich in mechanischen Operationen. Beim Rübenzucker steht die Sache schon ganz anders, und hier mußte von vornherein der Chemiker als solcher eingreifen. Im Jahre 1799, das heißt 50 Jahre, nachdem Marggraf festgestellt hatte, daß die Runkelrübe einen mit dem des Zuckerrohrs identischen Zucker enthalte, gelang es seinem Nachfolger auf dem Präsidentenstuhle der Berliner Akademie, Achard, diesen Zucker fabrikmäßig zu gewinnen, aber die von ihm begründete erste Zuckerfabrik zu Kunern in Preußisch-Schlesien mußte nach wenigen Jahren als nicht rentierend eingehen. Wir gehen gewiß nicht fehl, wenn wir den Hauptgrund dieses Mißerfolges in der ungenügenden mechanischen Durchbildung der Apparatur sehen. Aber selbst bei der Gewinnung des Zuckers aus dem Safte des Zuckerrohrs, wo die Schwierigkeiten um so viel geringer als bei dem Rübensafte sind, macht es sich geltend, daß beim Eindampfen behufs Gewinnung des Zuckers im festen Zustande sehr leicht eine chemische Veränderung eintritt, die nicht nur einen Teil des Zuckers zerstört, sondern sogar den Rest desselben an der Kristallisation hindert und statt weißen, festen Zucker nur einen braunen Syrup entstehen läßt. Diese Karamelisierung, wie wir es nennen, tritt um so leichter und schneller ein, je höher die Temperatur beim Eindampfen steigt. Zwar hatte schon früher der besser unterrichtete Chemiker vom Physiker gelernt, daß man den Siedepunkt von Flüssigkeiten durch Verminderung des Druckes über der erhitzten Flüssigkeit herabsetzen könne, aber mit dieser theoretischen Kenntnis war es noch nicht getan. Erst als der Ingenieur Howard 1812 den Vakuum-Verdampfapparat für die Eindampfung der Säfte des Zuckerrohres

erfunden hatte, war die Schwierigkeit überwunden, und dieser Apparat konnte dann sofort auch in die Rübenzuckerfabrikation übertragen werden, wo er noch viel mehr not tat, und wo er in der Form der Mehrkörperapparate weiter entwickelt wurde. Aber der Rübenzuckerfabrikant brauchte die Hilfe des Maschinen-Ingenieurs in noch viel ausgedehnterem Maße, auf allen Ecken und Enden. Schon die Gewinnung des Saftes durch Zerreiben, Pressen, Walzen, Zentrifugalapparate setzte die Erfindungs- und Konstruktionstätigkeit des Mechanikers in vollste Tätigkeit. Zwar sind diese, großen Kraftverbrauch herbeiführenden Apparate schon längst durch die geniale Erfindung des Österreichers Robert (1863), die Diffussionsbatterie, verdrängt worden, die nunmehr die Arbeit geräuschlos und besser ausführt, aber auf Schritt und Tritt braucht man doch wieder mechanische Hilfen und erst recht weiterhin bei der Saftscheidung, der Saturation, den Schlammpressen, der Filtration. Wie sehr dies bei den Vakuumapparaten der Fall ist, braucht man gar nicht zu betonen; es werden solche jetzt auch mit Rührwerken gebaut. Kurz und gut: eine Zuckerfabrik unserer Zeit erfordert die Betätigung des Maschinenbauers in allen Teilen und in der höchsten Potenz. Ohne die glänzende Entwicklung der Konstruktionsfächer wäre diejenige der Zuckerfabrikation auf ihren heutigen Stand ein Ding der Unmöglichkeit gewesen.

Vielleicht könnte man meinen, die Zuckerfabrikation sei kein ganz überzeugendes Beispiel für das, was ich hier belegen möchte, eben weil der Zucker im Rübensaft schon fertig gebildet enthalten und nur daraus zu extrahieren ist. Nun, wenden wir uns zu einer sicherlich rein chemischen Fabrikation, der von Soda aus dem Kochsalz. Wie bekannt, erfolgte am Ende des achtzehnten Jahrhunderts ab bis weit über die Hälfte des neunzehnten hinaus diese Fabrikation nach dem Verfahren von Leblanc; dann begann das Ammoniaksodaverfahren sich auszubreiten, und dieses hat heute, wenn auch nicht die Alleinherrschaft, doch weitaus das Übergewicht erlangt. In einer der schönsten Leblanc-Sodafabriken der Welt, der zu Aussig, ist am 10. November 1903 die letzte Schmelze aus dem Revolver abgestochen worden. Gerade das Wort „Revolver", das ich soeben ausgesprochen habe, erinnert uns an das einzige Mittel, das einige Jahrzehnte hindurch es dem Leblanc-Sodafabrikanten ermöglicht hat, die immer schwerer werdende Konkurrenz mit dem Ammoniak-Sodaverfahren zu bestehen. Das letztere werden die meisten von Ihnen vielleicht besser unter dem Namen Solvay-Verfahren kennen, obwohl dieses nur eine

freilich die am weitesten verbreitete Ausführungsform dieses Verfahrens ist. Seine Überlegenheit in ökonomischer Beziehung über das Leblanc-Verfahren in dessen älterer, durchweg auf Handarbeit beruhenden Gestalt, stand schon längere Zeit fest. Diese Gestalt hatte sich im wesentlichen in England ausgebildet, und die kontinentalen Sodafabriken gingen alle bei den Engländern dafür in die Schule, zuletzt die Franzosen, die noch längere Zeit an den von ihnen vor den Engländern ausgebildeten Apparaten festhielten, bis auch sie sich überzeugen mußten, daß sie überholt seien. Gerade von England aber gingen dann die Bestrebungen aus, das Leblanc-Verfahren durch Einführung des mechanischen Betriebes an Stelle des Handbetriebes von Grund aus zu reformieren. Man begann damit schon bei dem ersten Stadium, der Umsetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure in Sulfat und Salzsäure. Es war keine kleine und leichte maschinen-technische Aufgabe, die hier gestellt war; eine Operation, bei der die stärksten Säuren in flüssiger und Gasform bei verschiedenen Temperaturen bis zu mäßiger Rotglut tätig sind, durch eine kontinuierlich arbeitende Maschine zu bewerkstelligen. Dem Maschinenbauer waren hier ganz neue Aufgaben gestellt. Kein Wunder, daß viele Versuche in dieser Richtung fehlschlugen, aber endlich gelang die Lösung durch die Konstruktion von Mactear in so vollkommener Weise, daß noch heute, nach etwa 35 Jahren, diese mechanischen Sulfatöfen in voller Funktion stehen, wenigstens da, wo es nicht darauf ankommt, Salzsäure von möglichst hoher Stärke zu erzeugen. Auch bei dem nächsten Stadium, der Schmelzung des Sulfats mit Kalkstein und Kohle, hat der mechanische Ofen den Sieg davon getragen, und hier sogar noch entschiedener, weil nicht wie beim Sulfatofen eine unangenehme Nebenerscheinung, eben die geringere Stärke der Salzsäure, in Frage kam. Zwar hat man es bei dem rotierenden Sodaofen, auch „Revolver“ genannt, nicht wie beim Sulfatofen mit Säuren zu tun, aber dafür muß die Temperatur der Schmelze erheblich höher, nämlich bis zur hellen Rotglut, steigen, und der Angriff der schmelzenden Soda auf das Ofenfutter macht die mechanische Durchmischung der Beschickung keineswegs leicht. Insbesondere aber war es auch zu jener Zeit keine einfache Aufgabe, einen horizontalen Zylinder, dessen Dimensionen schließlich auf eine Länge von 9 *m* und einen Durchmesser von 4 *m* anstiegen, abwechselnd mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die im Verhältnisse von 1:15 zueinander stehen, kontinuierlich um seine Achse zu drehen, während weißglühendes Gas an einem Ende einströmte, am anderen Ende ausströmte.

Ein solcher Ofen verrichtet die Schmelzarbeit von mindestens 10 sehr kräftigen Männern pro Schicht oder 30 Mann im ganzen am alten Sodaofen mit Handbetrieb und braucht dazu außer einem Heizer nur je einen Mann pro Schicht, der den Prozeß von einem Sitze aus zu beaufsichtigen hat, abgesehen von den Handlangern für Hin- und Wegschaffung der Materialien, die natürlich für beide Fälle vorgesehen werden müssen. Von den schon hiebei und dann weiterhin in der Sodafabrikation zu verwendenden mechanischen Transportmitteln und Mahlmühlen, die ganz und gar auf das Konto des Maschinen-Ingenieurs kommen, will ich gar nicht reden, aber das muß ich doch erwähnen, daß auch das Kalzinieren der reinen Soda durch verschiedene, von Mactear und Thelen konstruierten kontinuierliche Öfen zu einer rein mechanisch ausgeführten Operation geworden ist; ebenso die Verpackung der Soda in Fässer. Immerhin ist doch für andere Teile der Fabrikation die Handarbeit nicht zu entbehren, und der ohnehin hohe Verbrauch an Kohlen beim Leblanc-Verfahren ist natürlich durch Einführung der Maschinenarbeit noch mehr gestiegen.

Die derartig durch intensive Heranziehung des Maschinen-Ingenieurs herbeigeführte Umwandlung eines großen Teiles des Handbetriebes in Maschinenbetrieb hat zwar das Leben des Leblanc-Verfahrens um etwa ein Menschenalter verlängert, aber sein schließlicher Untergang auch in allen übrigen Ländern ist doch besiegelt, denn die Verfahren zur direkten Umwandlung des Kochsalzes in der fast wertlosen Form von Salzsole mittels Ammoniak konnte ihm dadurch eine siegreiche Konkurrenz bereiten, daß hier die Kunst des Maschinen-Ingenieurs in noch höherem Grade in Wirkung tritt und schließlich diese chemische Operationen ganz und gar in einem ineinander greifenden Komplex von Maschinen durchgeführt hat, wobei der Kohlenverbrauch nur $^1/_3$ von dem des Leblanc-Verfahrens beträgt. Aus anderen Gründen als beim Leblanc-Verfahren war diese Aufgabe eine recht schwere, wie wir am besten aus folgenden Angaben über die Entwicklung dieses Verfahrens ersehen können. Das erste Patent, welches tatsächlich schon alle chemischen Grundlagen des Ammoniaksodaverfahrens enthält, zu denen seitdem die Chemiker als solche keine irgend grundsätzlichen Verbesserungen haben fügen können, wurde schon 1838 in England von Dyar & Hemming genommen. Fast ohne Unterbrechung folgten weiterhin im Laboratorium und im großen mit gewaltigen Kosten ausgeführte Versuche zur

Durchführung des damals aufgestellten Prinzipes in England, Frankreich und Deutschland. Viele Chemiker und Techniker ersten Ranges setzten ihr Bestes an diese Aufgabe, aber lange Zeit vergeblich. Auch der Belgier Ernest Solvay, dem schließlich voller Erfolg blühen sollte, ein Mann, der eben von Haus aus nicht Chemiker, sondern Maschinen-Ingenieur war, gelangte erst nach vielen Jahren unablässiger Arbeit und nach Aufopferung seines ganzen Vermögens zum Ziele, etwa um 1872, und erst bei der Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 wurde dies der breiten Öffentlichkeit bekannt und durch Verleihung des Ehrendiploms anerkannt. Noch 1867 war Solvay bei der zweiten Pariser Weltausstellung mit einer Bronzemedaille abgefunden worden, was man ja beinahe als stille Verachtung bezeichnen kann, was aber für jene Epoche durchaus entschuldbar war. Die große Schwierigkeit bei diesem Verfahren ist nämlich, abgesehen von allen anderen, die, daß man so gut wie alles Ammoniak wieder zurückgewinnen muß. Wenn wir bedenken, daß für jede Einheit Soda, die bei diesem Verfahren erzeugt wird, ihr 8 bis 10 facher Wert (je nach den Verhältnissen) an Ammoniak durch den Prozeß hindurchgehen muß, das man immer wiedergewinnen und neu benützen muß, so wird es ohne weiteres deutlich, daß es hoffnungslos ist, einen Gewinn hiebei zu erwarten, wenn nicht der Verlust an Ammoniak auf ein Minimum beschränkt werden kann. Das wird aber enorm erschwert durch den Umstand, daß dieser Körper ein Gas ist, und daß es während der Fabrikprozesse einen außerordentlich langen und ebenso komplizierten Weg mit vielen Hunderten von Verbindungs- und Dichtungsstellen zurücklegen muß. Die ersten, welche nach diesem Verfahren arbeiteten, haben jedenfalls große Verluste an Ammoniak erlitten, nach meiner Schätzung wohl 5 bis 6% NH_3 vom Gewichte der Soda. Noch 1878 erfuhr ich beim Besuche der einzigen damals in England nach dem Solvay-Verfahren arbeitenden Ammoniaksodafabrik der später zu einem Riesenunternehmen ausgewachsenen Firma Brunner, Mond & Comp., daß der Ammoniakverlust dort 2% in Solvays eigenen Fabriken 1% vom Gewichte der Soda betrug. Heute ist aber eine Fabrik, die auch nur $^1/_{10}$% NH_3 verliert, gar nicht mehr konkurrenzfähig. Wenn man eine Ammoniaksodafabrik besucht, in der Tausende von Zentnern Ammoniaks, dieses so intensiv riechenden Körpers, in fortwährender Zirkulation sind, und zwar größtenteils bei erheblich höherer als der gewöhnlichen Temperatur, wird man gar keinen Geruch bemerken. Ebensowenig sieht

man etwas von der chemischen Operation. Das ist ja schon darum ausgeschlossen, weil dann der Übergang von Ammoniak in die Luft unvermeidlich wäre. Was man sieht, ist ein den Zuschauer verwirrender Komplex von Eisengefäßen aller Formen, von teilweise riesigen Dimensionen, Kilometer von Röhrenleitungen und Hunderte von Absperrungen für Gase und Flüssigkeiten; dann auch eine große Dampfmaschine und Gaskompressoren. Die aus dem Erdinneren kommende Salzsole wird ohne alle äußeren Anzeichen von diesem riesigen Komplexe von Maschinen herumgewirbelt, aber wir sehen davon nichts und gewahren nur da, wo die erschöpfte Endlauge austritt, einen gewaltigen Strom derselben abfließen. Dazwischen hinein sehen wir allerdings auch, daß große Mengen von Kalkstein ankommen und durch einen Aufzug auf die Höhe eines eigentümlich geformten Turmes (nämlich eines oben geschlossenen Schachtofens) befördert werden und unten der Kalk herauskommt, der dann in anderen Apparaten verschwindet. Schließlich kommt dann als festes Produkt, und zwar gleich mechanisch abgekühlt und fertig zur Verpackung in Fässer oder Säcke, die schneeweiße, schon in den Apparaten selbst zu feinem Pulver gewordene Soda zum Vorschein, und zwar in den größten Fabriken täglich hunderttausend Kilogramm oder mehr. Die Ruhe und Stille, mit der sich das alles vollzieht, die geringe Zahl von Menschen, die dabei tätig sind, die Unsichtbarkeit aller Zwischenzustände des Prozesses machen auf jeden Beschauer einen großartigen, fast unheimlichen Eindruck. Daß man sich in einer chemischen Fabrik befindet, kommt einem so gut wie gar nicht zum Bewußtsein; der Kontrast mit einer Sodafabrik alten Stiles ist geradezu verblüffend. Es ist einer der schönsten Triumphe des Geistes über die Materie, den das innige Zusammenwirken des Maschinen-Ingenieurs mit dem Chemiker herbeigeführt hat.

Nur noch eine solche Frucht dieses Zusammenwirkens sei hier angeführt: die künstliche Darstellung des vielleicht ältesten und eines des verbreitetsten Farbstoffe aus dem Pflanzenreiche, des Indigos, durch Synthese aus einem Teerbestandteile und die damit zusammenhängende Fabrikation der Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren. Um mit dem letzteren zu beginnen, so erinnern hier nur die Pyritöfen, von denen sich das erste Stadium des Prozesses abspielt, an die gewöhnliche Schwefelsäurefabrikation. Aber wo sind die riesigen Bleikammern, wo die Abdampföfen, wo die Salpeteröfen und Kondensations-

apparate geblieben! Statt ihrer sehen wir in verhältnismäßig kleinem Raume einige Behälter aus Gußeisen und Schmiedeisen, in denen sich die Umwandlung der Röstgase aus den Pyritöfen zu rauchender oder gewöhnlicher Schwefelsäure abspielt. Im Vorbeigehen sei hier bemerkt, daß eine spezifisch österreichische Industrie, die böhmische Oleumfabrikation, gerade an der Jahrhundertwende durch das Kontaktverfahren zur Auslöschung gekommen ist; sie verkörperte aber, wie kaum eine andere, mit ihren Hunderten von winzigen Tonretorten den scharfen Gegensatz zwischen der apothekermäßigen chemischen Arbeit früherer Zeit und der chemischen Großindustrie der heutigen, im Kontaktverfahren verkörperten Art. Mit Überraschung sieht der Besucher am Ende der Kontaktanlage eine Anzahl von viele Meter weiten und hohen Blechzylindern, ganz wie Gasometer aussehend; was sollen diese hier? Nun, es sind einfach die Behälter für die fertige Schwefelsäure, von der man sozusagen keinen Tropfen direkt wahrnimmt. Zur Aufnahme dieses Quantums Schwefelsäure hätte man früher viele Tausende von in Körben verpackten Glasflaschen gebraucht, wie sie bis vor wenigen Jahrzehnten ausschließlich zur Aufbewahrung und zum Transport der Schwefelsäure dienten, da man nicht wagte, diese mit Gußeisen oder mit Schmiedeisen in Berührung zu bringen. Noch größer aber wird unser Staunen sein, wenn wir in derselben Fabrik (der Badischen Anilin- und Sodafabrik) die Anlage zur Bereitung des flüssigen Chlors sehen, dieses furchtbaren Feindes jedes menschlichen oder anderen organischen Lebens einerseits und aller Metalle, einschließlich des Goldes, andererseits. Gebändigt ist es nun und gerade durch das billigste aller Metalle, das Gußeisen (das freilich im Sinne des Chemikers kein wirkliches Metall, sondern ein Gemenge von Eisen- und Manganverbindungen ist), das in gewisser Beziehung für technische Zwecke gerade das edelste, nämlich das wenigst angreifbare aller Metalle bedeutet. Der Schlüssel zu diesem Geheimnisse ist im Prinzip einfach genug, nämlich die Fernhaltung jeder Feuchtigkeit, aber zu dem Schlüssel gehörte ein recht kompliziertes Schloß, das heißt die sinnreichste Tätigkeit des Maschinenkonstrukteurs.

Derselbe Mann, der die erste allen Ansprüchen genügende und noch heute großartigste Kontaktfabrikation für Schwefelsäure sowie auch die Industrie des flüssigen Chlors geschaffen hat, und der leider vor wenigen Monaten im kräftigsten Mannesalter dahingeschieden ist, Rudolf Knietsch, hat sich auch die größten Verdienste um die

Ausbildung der synthetischen Darstellung des Indigos erworben, für die das Kontaktverfahren eine notwendige Vorbedingung war, und für die auch das Chlor durch Verflüssigung gereinigt wird. Aus einem Vortrage, den der erste Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Dr. v. Brunck, vor einigen Jahren vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat, geht hervor, was für außerordentliche Schwierigkeiten, allerdings zunächst chemischer, aber dann auch technischer, d. h. im wesentlichen maschineller Art zu überwinden waren, ehe das schon vor 15 Jahren in meinem Laboratorium in Zürich von Karl Heumann gefundene, allerdings dann in jener Fabrik auch in chemischer Beziehung ganz wesentlich verbesserte, wenn nicht ganz umgewandelte Verfahren zur Synthese des Indigos in die Wirklichkeit der Fabrikpraxis übersetzt werden konnte. Man mußte ja mit den durch das Tropenklima und die unglaublich billigen Arbeitskräfte Indiens bedingten relativ geringen Herstellungskosten des Indigos aus der Indigopflanze in einen Wettbewerb treten, der nun längst zugunsten des durch zielbewußtes Zusammenwirken von Chemikern und Maschinenbauern gewonnenen synthetischen Verfahrens entschieden worden ist.

Hier, wie auch sonst in meiner Ansprache an diese geehrte Versammlung, muß ich es mir versagen, den Beleg meiner Äußerungen im einzelnen zu führen, aber ich kann doch diesen Teil meiner Ausführungen nicht schließen, ohne auf den allerwichtigsten Dienst hinzuweisen, den der Wasserbau-Ingenieur und der Maschinen-Ingenieur dem technischen Chemiker dadurch geleistet haben, daß sie ihm die Möglichkeit gewährt haben, die Elektrizität in verschiedenen Formen in seiner fabrikatorischen Tätigkeit einzuführen. Ich will hier gar nicht erst von dem äußerst willkommenen Vorteile reden, der für chemische Fabriken darin liegt, daß die Anwendung von Rührwerken, Ventilatoren, Pumpen u. s. w. durch die Einführung der elektrischen Leitungen und die Aufstellung von kleinen Elektromotoren an jeder einzelnen Betriebsstelle in vielen Fällen wesentlich erleichtert ist gegenüber der Anwendung des Dampfes, entweder in größeren Zentral-Dampfmaschinen mit Transmissionen in die Fabrik hinein oder durch lange Röhrenleitungen und kleine lokale Dampfmaschinen. Ungleich wichtiger, ja geradezu epochemachend ist die Möglichkeit, den elektrischen Strom für die Ausführung von chemischen Prozessen selbst zu verwenden, sei es durch direkte elektrische Wirkung zur Spaltung oder Bildung von Verbindungen, sei es auf elektrothermischem Wege.

das heißt durch die Hervorbringung von hohen Temperaturen, die auf keinem anderen Wege erzielt werden können. Das war ja erst möglich durch die Durchbildung der Elektromotoren großen Maßstabes und ist bei Dampfbetrieb in neuester Zeit durch die Entwicklung der Turbinen mächtig gefördert worden, aber noch viel folgenreicher für die Einführung der Elektrizität war es, daß als Triebkraft für diese das Wasser herangezogen werden konnte, wozu ja noch das Zusammenwirken des Hydrotechnikers und des Maschinen-Ingenieurs erforderlich war. Erst seitdem der Gestehungspreis der mechanischen Arbeitskraft auf diesem Wege vielerorts auf ein Fünftel dessen herabgesunken ist, was der technische Chemiker für Dampfkraft selbst in solchen Fabriken zahlen muß, die in der Nähe von Kohlengruben liegen, und bis zu einem Zehntel dessen, was diese Kraft in weiter abliegenden Gegenden kostet, die häufig gerade über große Wasserkräfte gebieten, erst dann konnte man überhaupt daran denken, die meisten der schon heute auf der Anwendung der Elektrizität beruhenden Industrien in die Wirklichkeit überzuführen. Von diesen sei nur beispielsweise auf die folgenden hingewiesen: die Darstellung des Aluminiums, Natriums und anderer Leichtmetalle sowie des Chroms, Mangans, Wolframs, Titans, überhaupt die des Nickels, Zinns (aus Weißblechabfällen), Zinks, Goldes zum Teil; die Elektrolyse von Chlorkalium, welche fast sämtliches Ätzkali des Handels liefert, die des Chlornatriums, die Darstellung der Chlorate und Perchlorate, diejenige des Phosphors, des komprimierten Sauerstoffs und Wasserstoffs; des Kalziumkarbids und daher mittelbar des Azetylens; die des Karborundums. Eine erschöpfende Aufzählung soll das natürlich in keiner Weise sein.

Noch wichtiger als alles dies ist die in neuester Zeit zur Tatsache gewordene Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffs in die beiden Formen des Ammoniaks oder andere, dem Ammoniak für die Landwirtschaft gleichwertige Substanzen und des Salpeters, die eine Antwort gibt auf die unzähligemale aufgestellte bange Frage: was soll die Menschheit anfangen, wenn nach einigen Dezennien die Salpeterlager auf der chilenischen Hochebene erschöpft sind, und wenn auch das Ammoniak als Nebenprodukt der Kohlendestillation den stets fortsteigenden Erfordernissen der Landwirtschaft nicht mehr genügen kann? Zwar vermag ich die Besorgnis in der zuletzt erwähnten Richtung nicht für eine ganz dringende zu halten, denn wir müssen uns erinnern, daß in Deutschland noch kaum die Hälfte,

in England und Nordamerika aber sicher noch nicht ein Zehntel alles Koks unter Gewinnung von Ammoniak erzeugt wird, und daß also noch eine ganz gewaltige Reserve in dieser Richtung existiert — freilich mit der bedenklichen Beschränkung, daß die sehr hohen Anlagekosten der neueren für Verwertung der Nebenprodukte konstruierten Koksöfen sich nur dann bezahlt machen können, wenn der Preis dieser Produkte, also auch der des Ammoniaks, über den heutigen hinaus gesteigert wird. Vorläufig rentieren die so eingerichteten Kokereien sehr gut, und für unsere und die nächstfolgenden Generationen sehe ich immerhin keinen Mangel an Ammoniak aus der erwähnten Quelle voraus. Aber für zukünftige Generationen, bei dem rapiden Anwachsen der Bevölkerung der meisten Kulturländer, dürfte ein solcher Mangel doch eintreten, und schon jetzt ist dem Landwirt jedes Substitut hochwillkommen, das ihm den für seine Frucht notwendigen Stickstoff in billigerer Form als bisher liefern kann. Aus diesem Grunde muß uns die von Prof. Adolf Frank und Dr. N. Caro gemachte Erfindung des Kalkstickstoffs im höchsten Grade interessieren, welcher neue Körper an Stelle des Ammoniaks für den Landbau treten soll, und dessen Erzeugung ganz und gar auf der Anwendung des elektrischen Ofens beruht. Mittels dieses wird zunächst Kalziumkarbid und aus diesem durch Überleiten von reinem Stickstoff Kalziumcyanamid dargestellt, das dann direkt als Düngstoff an Stelle des Ammoniumsulfats treten kann. Außerdem kann man daraus das Ammoniak als solches herstellen, das wiederum weiter in Salpetersäure umgewandelt werden kann; ferner dient es als wertvoller Zusatz zu Sprengstoffen und anderen Zwecken. Als Nebenindustrien schließen sich an: Die Darstellung von Graphit, von reinem Wasserstoff u. s. w. Der erforderliche reine Stickstoff wird der Atmosphäre entnommen, entweder durch Absorption des Sauerstoffs durch glühendes Kupfer oder durch Verflüssigung der Luft und fraktionierte Destillation, wobei reiner Sauerstoff als Nebenprodukt abfällt. Die schon im Betriebe stehenden, im Bau begriffenen und sonst fest gesicherten Anlagen für Darstellung des Kalkstickstoffs in verschiedenen Ländern werden im Laufe des Jahres 1907, unter Verwendung von 55.000 Wasserpferdekräften, Kalkstickstoff gleichwertig mit 100.000 Tonnen Chilisalpeter herstellen, und zwar mit einem Kraftaufwande von nur einem Drittel oder noch weniger desjenigen, den das gleich zu besprechende Verfahren von Birkeland & Eyde beansprucht.

Dieselben erstaunlich fruchtbaren und tatkräftigen Erfinder, Prof. Frank und Dr. Caro, sind ferner damit

beschäftigt, unter Mitbenutzung des Ludwig Mondschen Kraftgasverfahrens die im Torf der norddeutschen Ebene und anderer Länder vorhandenen ungeheuren Mengen von Stickstoff auf Ammoniak auszunutzen, so daß in der Tat ein Mangel an diesem Körper nicht in Sicht steht.

Weit näher aber droht die Gefahr einer Erschöpfung unserer Rohmaterialien bei dem Salpeter, von dem die Welt etwa $1^1/_2$ Mill. Tons im Jahre verbraucht, zum Teil ebenfalls für die Landwirtschaft, zum Teil zur Herstellung von Schieß- und Sprengstoffen, von Farbstoffen und für andere Verwendungen der Salpetersäure. Selbst wenn alle Kriege aufhören sollten, was ja doch in der nächsten Zeit kaum zu erwarten ist, und selbst wenn auch für Jagdzwecke kein Pulver mehr verlangt würde, was ebenso unwahrscheinlich ist, und was ja zu einer bedenklichen Vermehrung des großen und kleinen Wildes führen müßte, so ist doch gar nicht daran zu denken, daß unsere heutige Kultur ohne massenhafte Verwendung von Sprengstoffen bestehen könnte. Wie sollten Bergwerke betrieben, wie sollten Landstraßen, Eisenbahnen, vor allem Tunnels gebaut, wie sollten größere Steine aus Steinbrüchen gewonnen werden, ohne Sprengen durch Explosivstoffe, zu deren notwendigen Bestandteilen mit wenigen Ausnahmen Salze und Ester der Salpetersäure gehören? (Es ist bemerkenswert, daß die wichtigsten dieser Ausnahmen, die Chlorate, heute gleichfalls so gut wie ganz dem Gebiete der Elektrolyse entspringen). Früher stammte die Salpetersäure aus den durch Verwesung tierischer Stoffe entstehenden Nitraten, insbesondere dem ostindischen Salpeter, aber diese Quelle könnte heute nur wenige Prozente des Bedarfes decken. Die Züchtung von Mikroben, die im Boden selbst auch bei uns den Stickstoff der verwesenden Substanzen so wie den der Atmosphäre in Salpeter umwandeln soll, steht noch in weitem Felde. Für absehbare Zeit kommt so etwas sicher nicht in Betracht neben den Lagern von Natronsalpeter, die durch noch nicht genauer aufgeklärte Naturprozesse im Verlaufe von vielen Jahrtausenden auf der Hochebene von Atacama und Tarapaca entstanden sind, und deren gereinigtes Produkt als Chilisalpeter in den Handel kommt. Es kann uns nicht Wunder nehmen, daß nirgends auf der Erde ähnliche Lager von irgend welcher Bedeutung gefunden worden sind, denn die chilenischen Ablagerungen verdanken wir einer ganz ausnahmsweisen Verkettung von klimatischen Umständen und geologischen Veränderungen, deren Wiederkehr zu den größten Unwahrscheinlichkeiten gehört. Diese Lager werden aber, selbst wenn ihre weitere

Ausbeutung nicht über den heutigen Maßstab hinausginge, in 25 bis höchstens 50 Jahren erschöpft sein. Was dann für ein Zustand für die Erfordernisse unserer Industrien folgen sollte, vermöchten wir uns gar nicht auszudenken, wenn es der Chemie nicht gelungen wäre, das schon über 100 Jahre in Angriff genommene Problem der Verbindung des unerschöpflichen Stickstoffs der Atmosphäre mit deren Sauerstoff zu lösen. Das ist freilich keine leichte und einfache Sache, und unzählige Fehlschläge waren hier nicht zu vermeiden. Aber jetzt können wir doch, hauptsächlich nach dem Erfolge des Verfahrens von Birkeland und Eyde zu Notodden im Hitterdal in Norwegen, mit Bestimmtheit sagen, daß das Spiel gewonnen ist.*) Dazu haben streng wissenschaftliche Untersuchungen von vielen Seiten in chemischen und physikalischen Laboratorien den Grund gelegt**): handelt es sich doch um die Verbindung von elementarem Stickstoff und Sauerstoff in der extrem hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens zu Stickoxyd, dessen Weiteroxydation bei niedrigerer Temperatur zu salpetrigen Gasen und deren Umwandlung in genügend reines käufliches Nitrat. Aber völlig hoffnungslos wären diese Bemühungen gewesen ohne das kräftigste Zusammenwirken des Chemikers und Physikers mit dem Wasserbau-Ingenieur, der die Betriebskraft zähmt, mit dem Elektrotechniker und dem Maschinenbauer. Wie neuen Datums das Kapitel der Erzeugung von Nitraten aus atmosphärischem Stickstoff ist, möge man daraus ersehen, daß es in dem vorzüglichen, 1898 erschienenen Grundriß der technischen Elektrochemie von F. Haber noch ganz fehlt, aber in seiner Thermodynamik technischer Gasreaktionen von 1905 natürlich vorkommt, nachdem die wissenschaftlichen Grundlagen dafür erst 1904 von verschiedenen Seiten, nicht am wenigsten von ihm selbst, gelegt worden waren.

Gerade dieser Gegenstand führt uns nun zu der anderen Seite des Bildes, von dem ich Ihnen heute einen schwachen Umriß vorführen wollte. Ich habe bisher nur von der Hilfe gesprochen, die der technische Chemiker

*) Wenn auch über die wirkliche Ausdehnung des Verfahrens in diesem Augenblicke noch keine sicheren Nachrichten vorliegen und noch nicht alle Schwierigkeiten in bezug auf die vorteilhafteste Form des Produktes gehoben zu sein scheinen, so steht doch fest, daß Vorbereitungen getroffen werden, um in Norwegen im Jahre 1907 30.000 Wasserpferdestärken dafür zu verwenden, was einer Jahresproduktion von etwa 15.000 Tonnen Chilisalpeter entsprechen würde.

**) Ich nenne hier nur die Arbeiten von Guye, Lord Rayleigh, Muthmann, Hofer, Nernst und Haber.

beim Ingenieur sucht und findet. Aber auch das Umgekehrte tritt im gewaltigsten Maßstabe ein. Bleiben wir gerade bei dem Kapitel, in das wir soeben einen flüchtigen Einblick genommen haben, bei den Sprengstoffen. Gewiß, die Welt ist ja lange genug ohne solche ausgekommen. Die Anwendung von Explosivstoffen als Treibmittel für Projektile ist bestenfalls nicht viel älter als sechshundert Jahre, und noch viel neueren Datums ist ihre Verwendung für friedliche Zwecke. Der erste Sprengschuß zur Zertrümmerung von Gestein, worüber urkundliches Zeugnis vorliegt, ist nach Oskar Guttmann am 8. Februar 1627 in dem Oberbiberstollen zu Schemnitz von dem Tiroler Kaspar Weindl abgefeuert worden. 1632 finden wir die Sprengarbeit zu Clausthal im Harz, 1645 in Freiberg, aber erst 1670 in England und 1724 in Schweden. Alles das bezieht sich auf Bergbau, und die Verwendung im Wege- und Tunnelbau oder auch im Steinbruch ist jedenfalls noch erheblich jünger. Allerdings hat es ja schon lange vorher Bau-Ingenieure gegeben, und einige ihrer Leistungen sind um so staunenswerter, als sie eben kein Sprengpulver, keine Dampfmaschinen und keine der anderen Arbeitsmaschinen der Neuzeit besaßen. Wie die Ägypter imstande waren, ihre Pyramiden aus riesigen Steinblöcken zu bauen und ihre Obelisken überhaupt aus dem Steinbruche zu gewinnen, wie die Indier ihre ungeheuren Bauwerke errichtet haben, wie der Koloß von Rhodos auf seine Stelle gebracht worden ist, dafür fehlt noch heute eine genügende Erklärung. Die Tatsachen liegen ja offenkundig vor unseren Augen, aber wir verstehen ihre Möglichkeit unter den damaligen Bedingungen nicht und kommen auch dann der Sache nicht viel näher, wenn wir im Herodot lesen, daß bei dem Baue der großen Pyramiden, abgesehen von der Zufahrtsstraße, 100.000 Menschen 20 Jahre lang gearbeitet haben, für die als Nahrung in Gestalt von Brot und Zwiebeln allein etwa 10 Millionen Kronen ausgegeben wurden (was übrigens für obige Menschenmasse, deren Zahl vielleicht doch übertrieben ist, viel zu wenig scheint). Wir begreifen gar nicht, wie man eine solche Zahl von Menschen auf dem Arbeitsplatze überhaupt aufstellen konnte, um mit einander bei der Hebung der Lasten zu wirken. Jedenfalls bildet damit einen recht scharfen Kontrast der Bau des fast doppelt so hohen Eiffelturmes, bei dessen $1^1/_2$ Jahre dauernder Montierung täglich nur 215 Mann, im Höchstfalle 400. einschließlich der Ingenieure, arbeiteten. Allerdings wurden dafür 12.000 Zeichnungen angefertigt — jedenfalls mehr als für die große Pyramide, und allerdings hatte der Ingenieur nicht mehr mit Stein, sondern mit Eisen zu tun.

Wie Großes die Alten im Wegebau geleistet haben, in erster Linie die Römer, ist allbekannt. Ebenso hat jedermann von den großartigen Wasserleitungen der alten Römer gehört, von denen noch heute für die Stadt Rom aus jener Zeit fünf in Tätigkeit stehen. Weniger allgemein bekannt ist es wohl, daß die alten Römer auch im Tunnelbau erfahren waren. Der berühmte Tunnel des Posilippo zu Neapel stammt aus der Zeit des Augustus, und die Wasserleitung des Claudius hatte einen Tunnel von $5^1/_2$ *km* Länge. Das machten sie doch alles ohne Sprengstoffe! Aber möchten Sie, verehrte Herren, das heute noch tun? Sie sind doch gewiß dem Chemiker innigst dankbar für das Geschenk, das er ihnen schon zur Zeit der Alchymisten mit dem alten Schwarzpulver und neuerdings mit den um so viel mächtigeren Dynamiten aller Art gemacht hat. Ganz nach Ihrem Belieben gibt er Ihnen Mittel an die Hand, um das härteste und zäheste, oder auch um weichere Gesteine zu Lande oder unter Wasser ohne unnötig weitgehende Zerkleinerung zu zertrümmern, um große Werkstücke einfach abzuspalten, um auch in Schlagwettergruben ohne Gefahr schießen zu können u. s. w. Nur Eines dürfen Sie von ihm nicht verlangen, was vor Jahren ein ganz vorzüglicher Ober-Ingenieur in einer Maschinenfabrik ersten Ranges, den jetzt schon der Rasen deckt, von mir zu erfahren gewünscht hat. Er beschäftigte sich mit dem Problem des lenkbaren Luftschiffes und wollte gerne zu diesem Zwecke einen Explosionsmotor konstruieren, der mittels eines möglichst konzentrierten Stoffes betätigt würde. Da kam er denn zu mir und fragte, welcher von den bis jetzt bekannten Explosivstoffen sich wohl dafür am besten eignete; ihm fehle es nicht an Mut, damit Versuche anzustellen. Meine Antwort war natürlich sofort die: seinen Wagemut in Ehren, es fehle aber doch jedem bekannten und jedenfalls auch jedem zukünftig zu erfindenden Sprengstoffe an dem, worauf es ihm allein ankommen könne, nämlich an Arbeitsinhalt. Davon stecke in einem Kilogramm Kohle fünfmal so viel wie im stärksten Sprengstoffe, der Sprenggelatine, und sechsmal so viel als im gewöhnlichen Gelatinedynamit*). Er hatte vergessen, daß zwar ein Kilogramm Dynamit 300 Millionen Pferdestärken entwickelt, aber nur während eines Zeitraumes von 1 50.000 Sekunden. Er hatte den Begriff von „Kraft“ im landläufigen Sinne mit dem von Arbeit verwechselt.

*) Die genauen Zahlen sind 625 *m*/Tonnen pro *kg* Nitroglyzerin, 652 *m*/Tonnen bei Sprenggelatine, 538 bei Gelatinedynamit, 246 bei Schwarzpulver und etwa 3400 bei guter Steinkohle.

Manche der neuen Sprengstoffe bestehen zum Teil aus Aluminiumpulver. Dieses gibt aber in Form von Thermit, d. h. im Gemische mit Eisenoxyd, dem Ingenieur wieder ein ganz neues Werkzeug in die Hand, das ihm die Herrschaft über Temperaturen von enormer Höhe gewährt, und das ihn zu früher nicht geahnten Leistungen befähigt, wie zum Zusammenschmelzen der Schienenstöße oder von gesprungenen Walzen u. dgl. an Ort und Stelle. Dabei hat das Thermit, Gewicht für Gewicht einen noch viel geringeren Energieinhalt als das Dynamit, nämlich pro *kg* nur 450 Wärmeeinheiten. Aber diese Energie wird, ähnlich wie beim Dynamit, in sehr kurzer Zeit entwickelt, nämlich für 1 *kg* Thermit in etwa 1 bis 2 Sekunden, und das plötzliche Freiwerden dieser Energie, im Betrage von 1150 *KW*/Sek. pro *kg*, die nicht wie beim Dynamit und größtenteils auch bei der Verbrennung von Kohle in einer Masse von heißen Gasen enthalten ist, sondern in der verflüssigten Masse zurückbleibt und daher ganz und gar an Ort und Stelle als Wärme auftritt, bewirkt die Erzeugung der höchsten Temperaturen, die mit denen des elektrischen Lichtbogens zu vergleichen sind. Ein früher fast unbeachteter Begriff, der der Energiedichte, spielt hier die entscheidende Rolle, wie übrigens in anderer Form auch bei den Sprengstoffen.

Wenn wir nun einmal von Wärmewirkungen sprechen, so wollen wir nicht vergessen, daß der Ingenieur auch die bessere quantitative Ausnutzung der Brennstoffe durch die Gasfeuerung wesentlich mit dem Chemiker verdankt. Gewiß nicht allein; vielleicht auch nicht in erster Stelle; aber ohne die chemische Durcharbeitung dieses Gebietes durch Chemiker, wie Bunte und v. Jüptner, um nur diese hervorragenden Namen unter vielen anderen zu nennen, besäßen wir keinesfalls die Basis für eine gründliche, wissenschaftliche und praktische Entwicklung dieses täglich an Bedeutung zunehmenden Zweiges der Technik. Wie könnte man sich die Industrie des Glases, des Porzellans, einen großen Teil der Metallurgie heute noch ohne Gasfeuerung vorstellen! Ebenso wenig könnte die eigentliche chemische Industrie sie heute missen. Und was für ein riesiges Gebiet hat sich gerade in den letzten Jahren für die Gasmotoren eröffnet, die vielerorts die Dampfmaschinen schon verdrängt haben! Denken wir, neben den Gasgeneratoren, hier vor allem auch an die richtige Verwertung der Gichtgase von Hochöfen und Koksöfen!

Wenn schon in diesen Fällen die Bedeutung von früher nutzlos in die Atmosphäre entwichenen Gasen als

Feuerungsmaterial im wesentlichen mit Hilfe der Chemie erkannt worden ist, so gebührt ausschließlich den Chemikern das Verdienst, die Verwertung von Torf, Braunkohle und Steinkohle in der Weise angestrebt und teilweise durchgeführt zu haben, daß daneben der Stickstoff dieser Materialien in Form von Ammoniak nutzbar gemacht wird. Freilich ist das zum großen Teile noch Zukunftsmusik, aber es steht doch schon fest, daß das von Ludwig Mond, nachdem verschiedene frühere Erfinder nicht auf ihre Kosten gekommen waren, glücklich durchgeführte Verfahren in einem Teile von England unter günstigen ökonomischen Bedingungen funktioniert, wobei das Ammoniak drei Viertel der Kosten der Kohle deckt. Der Heizwert der Kohlen wird dort zu etwa zwei Drittel in Form von „Mondgas" in Röhrenleitungen von vielen Hunderten von Kilometern verteilt und liefert ein billiges und absolut rauchfreies Brennmaterial. Auch die wertvollen Arbeiten des schon oben in Verbindung mit dem Kalkstickstoff genannten Prof. Adolf Frank über Torfverwertung seien hier berührt.

Eine der augenfälligsten Hilfen, die der Chemiker dem Ingenieur angedeihen lassen kann, ist die Konservierung von Baumaterialien aller Art gegen die Unbilden des Wetters, von denen die physikalische Wirkung des beim Gefrieren sich ausdehnenden Wassers, die chemische Wirkung des Luftsauerstoffs und der Kohlensäure, und die physiologische der Entwicklung von kleinsten Lebewesen aus den in der Atmosphäre schwebenden Keimen am meisten gefürchtet werden. Schon bei den natürlichen Bausteinen setzt dies ein. Die von Ihrem weiland Mitgliede, meinem hochverehrten verewigten Freunde v. Tetmajer zuerst eingehend studierte Behandlung kalkhaltiger Werksteine mit den Keßlerschen Fluosilikaten bewirkt bekanntlich durch völlige Verstopfung der Oberflächenporen nicht nur gründlichen Schutz gegen Frost sowie gegen die auslaugende Wirkung der Kohlensäure, sondern erhöht auch in merkwürdigster Weise die Tragfestigkeit der Werkstücke. Bei den Backsteinen hätten wir schon auf deren Fabrikation zurückzugreifen, wo die vorgängige chemische Untersuchung des Lehms auf Karbonate, auf Pyrit u. s. w. den Ziegelfabrikanten Fehler vermeiden lehrt, die früher oft genug große Schädigungen herbeigeführt haben; und ein ganz neues, weit verbreitetes Baumaterial ist vom chemischen Erfinder in den unter Dampfdruck hergestellten Kalksandsteinen geliefert worden. Bei den Hölzern stehen die chemischen Konservierungsmittel, wie Teerpräparate,

im größten Maßstabe in Anwendung, in erster Linie für Wasserbauten, Bahnschwellen, Telegraphenpfosten u. dgl. Vor allem aber muß auch der Schutz des Eisens gegen das Rosten erwähnt werden, der seit Anwendung chemischer Kenntnisse auf diesen Gegenstand durch sehr verschiedenartige Mittel in viel sicherer Form als früher ausgeführt werden kann.

Im allergrößten Maßstabe hat sich natürlich die Chemie der Industrie des Zementes bemächtigt. Wer dieser auch nur einigermaßen näher getreten ist, der weiß, wie himmelweit die auf ganz empirischen Grundlagen beruhende Zementfabrikation bis vor etwa 30 Jahren von den neueren Verfahren entfernt ist, bei denen der Chemiker schon die Rohmaterialien genau untersucht, die Mischung (deren richtige Verhältnisse auch nur auf chemischem Wege festgestellt werden können) dementsprechend herstellt, dann auch beim Brande die nötige Aufsicht ausübt und schließlich die Erhärtungsverhältnisse studiert. Früher bekam man in dieser Industrie ein Erzeugnis von ungenügend zuverlässigem Charakter, dessen Tücken manchmal bald oder aber, was vielleicht noch schlimmer ist, erst nach einiger Zeit hervortraten. An einigen Orten, namentlich in England, fabrizierte man allerdings auf rein empirischer, von Nicht-Chemikern gefundener Grundlage ein besseres Produkt, aber nur an wenigen Orten, wo gerade die richtigen Materialien vorkommen, und zu entsprechend hohen Preisen. Die neuere, auf wissenschaftlich chemischer Grundlage beruhende Zementfabrikation läßt sich in jedem Lande an vielen Orten ausführen, sobald nur das Brennmaterial einigermaßen billig und der Absatz des Produktes gesichert ist, denn die Rohmaterialien finden sich an vielen Stellen und brauchen nur vom Chemiker untersucht und klassifiziert werden. Gerade auf diesem Felde hat aber auch der Maschinenbau durch die Konstruktion der rotierenden Öfen wieder einen großen Fortschritt herbeigeführt, so daß man heute vom Portlandzement fast die dreifache Festigkeit wie vor 30 Jahren verlangen kann.

Zum Abschlusse dieses Vortrages wollen Sie, verehrteste Zuhörer, mir gestatten, einige wenige Worte über den Einfluß zu sagen, den die Chemie auf dasjenige Material gewonnen hat, das für den Ingenieur jeder Richtung doch in allererster Linie steht, auf das Eisen. Dieses Kapitel ist freilich so ungeheuer, daß ich es mir versagen muß, irgendwelche Einzelheiten darüber anzuführen. Das wäre auch einerseits in diesem Kreise völlig überflüssig und andererseits eine direkte Vermessenheit, wenn ich be-

denke, daß Sie in Ihrer Mitte eine der größten Kapazitäten auf diesem Gebiete haben, einen von den Männern, die mit in vorderster Linie das große Werk geschaffen haben, das wir nur durch die Vereinigung der Chemie, Technologie und Ingenieurwissenschaft bei der Gewinnung und Verarbeitung des Eisens vor uns sehen. Die Auswahl der Materialien, der Betrieb des Hochofens, die Verwendung der dabei fallenden festen und gasigen Nebenprodukte, die Umwandlung des Roheisens in weiches Eisen und Stahl, die Erzeugung von Spezialstählen von wunderbar gesteigerten Eigenschaften, die Erforschung der Vorgänge bei der Härtung, das und noch vieles anderes geben tagtäglich lebendiges Zeugnis von dem Segen, den das Wirken solcher Chemiker für den großartigsten aller Industriekomplexe gestiftet hat. Österreich hat von uralter Zeit her auf diesem Gebiete in der ersten Reihe der Länder gestanden. Der Stahl seiner Alpenländer war viele, viele Jahrhunderte schon weltberühmt, als England noch alles Eisen von der Fremde einführen mußte und Amerika noch gar nicht entdeckt war. Und wenn auch in bezug auf Quantität und Massenproduktion die eben genannten Länder, neben Deutschland, Ihrem Lande voraus sind, so weiß doch die ganze Welt, daß Österreich keinem derselben in bezug auf die technische Vollendung des Betriebes und die Vorzüglichkeit des Erzeugnisses nachsteht. Unter den Metallurgen der ganzen Welt ist der weltberühmte Name Tunner noch heute ein Gegenstand der höchsten Verehrung; sein Nachfolger Ehrenwerth hat die Tradition in würdigster Weise aufrechterhalten, und neben ihm ist Tunners Mantel auf die Schultern von Hans Freiherr v. Jüptner gefallen, dessen Lob ich so gerne auch hier singen möchte, aber in dessen Gegenwart ich mir doch darin Zurückhaltung auferlegen muß. Solange wir solche Männer unter uns haben, brauchen wir nie zu befürchten, daß das Zusammenwirken von Chemie und Ingenieurwissenschaft weniger köstliche Früchte als früher tragen wird.

Die Methoden und die Bedeutung der organisch-chemischen Technik.

Vortrag, gehalten am 12. Jänner 1907 von Geh. Reg.-Rat Dr. **Otto N. Witt**, Professor an der Technischen Hochschule zu Berlin.

Wenn man die Entwicklungsgeschichte eines Volkes in einzelne Epochen zerlegen will, so wird man jedenfalls demjenigen Zeitpunkte eine besondere Bedeutung zuschreiben müssen, in welchem neben der Gewinnung der Produkte der Erde auch ihre Weiterverarbeitung zur Geltung kommt. Das Durchwühlen des Bodens nach allerlei Schätzen, das Einernten der Nahrung, die die Erde willig hervorbringt, nimmt nicht mehr ausschließlich die Gedanken- und Muskelarbeit des emporstrebenden Menschen in Anspruch, er zwingt sich zu höherem Fluge, indem er die Umformung der Naturprodukte zu gewerblichen Erzeugnissen unternimmt. Es entsteht das Handwerk, welches im Laufe der Jahrhunderte und Jahrtausende, unterstützt durch den aufblühenden Handel, organisiert durch immer weiter gehende Arbeitsteilung zur Industrie sich auswächst. Und wie einst die Entstehung der handwerksmäßigen Gewerbe durch gesteigerten Materialbedarf und Heranziehung immer neuer Rohprodukte befruchtend zurückgewirkt hatte auf die altehrwürdigen Betriebe des Berg- und Ackerbaues, so gibt auch die neuzeitliche Errungenschaft einer systematisch organisierten Industrie einen neuen, mächtigen Impuls im Schaffen der modernen Nationen.

Große Ereignisse vollziehen sich nicht ohne gewisse Konvulsionen. So geschieht denn auch die Machtentfaltung der Industrie, wie wir sie im Verlauf der letzten hundert Jahre bei jeder einzelnen der atlantischen Nationen haben eintreten sehen, nicht ohne unbequeme Rückwirkungen auf Berg- und Ackerbau, die einst in unbestrittener Alleinherrschaft die Erdoberfläche nach ihrer Weise ausnutzten. Aber diese Kollision der Interessen, welche heute noch

mitunter im politischen Leben der Völker in Form scharfer Gegensätze zutage tritt und die Weisheit der gesetzgebenden Körperschaften nicht selten auf eine scharfe Probe stellt, ist eine begrenzte und vorübergehende Erscheinung. Unaufhaltsam wird die Industrie, dieses titanische Kind des jüngstverflossenen 19. Jahrhunderts, auf ihrem Siegeslaufe vorwärtseilen, aber sie wird den Bergbau und die Landwirtschaft nicht als besiegte Gegner zertreten, sondern ganz im Gegenteil als jubelnde Bundesgenossen mit sich reißen und zu neuem Leben befruchten. Denn in der Auswertung der Produkte des Erdbodens liegen die starken Wurzeln der Industrie, die, wie einst der Riese Antäos, ihre Lebenskraft verlieren würde, wenn wir ihr die Verbindung mit der Allernährerin, Mutter Erde, abschneiden wollten.

Die Metallurgie, welche in den von ihr aus den Erzen abgeschiedenen und zu immer höherer Reinheit verfeinerten Metallen das Material schafft, dessen der Ingenieur zur Hervorbringung seiner Wunderwerke bedarf, wäre undenkbar ohne eine stete Zufuhr geeigneter Erze. Wie armselig aber wäre der Bergbau, wenn er nicht für die Hauptmenge seiner Förderung in der Metallurgie eine immer willige Abnehmerin hätte! Er wäre beschränkt auf die wenigen Funde, die ohne industrielle Umgestaltung verwendbar sind, auf die geringen Mengen gediegen vorkommender Metalle, auf Schmuck- und Bausteine. Selbst die Gewinnung der fossilen Brennmaterialien wäre ziemlich bedeutungslos, wenn es sich bloß um die Erwärmung menschlicher Wohnstätten während der Wintermonate handelte, denn in industrielosen Ländern reicht für diesen Zweck zumeist schon das jährliche Wachstum der Wälder.

Die eben geschilderte Zusammengehörigkeit von Industrie und Bergbau ist schon früh erkannt worden und so sehr in unser Bewußtsein übergegangen, daß es fast überflüssig erscheint, sie darzulegen. Weniger durchsichtig, aber doch bis ins Kleinste hinein gleichgeartet, ist die Symbiose von Industrie und Landwirtschaft. Auch hier eröffnet jeder Aufschwung der einen neue Arbeitsgebiete für die andere. Die industrielle Nachfrage ist es, welche Veranlassung gegeben hat zur intensiven Bodenkultur, die der Erde mehr abringt, als sie freiwillig zu geben bereit wäre, und die Industrie ist es wieder, die für den Landwirt die Hilfsmittel der Intensivwirtschaft hervorbringt.

Es ist dieses, Ihnen, meine Herren Ingenieure, so vertraute zahnradartige Ineinandergreifen des Getriebes menschlicher Arbeit, auf welches ich vor allem hinweisen muß, wenn ich dem von Ihnen empfangenen Auftrage folgen und vor Ihren Augen das Bild eines Industriegebietes entrollen

soll, welches, so umfassend und vielseitig es auch ist, doch wieder nur einen Teil des Ganzen bildet und mit ihm durch Tausende von mehr oder weniger sichtbaren Fäden und Übergängen verbunden ist.

Die organisch-chemische Industrie, von der ich Ihnen berichten soll, wird im allgemeinen von der anorganischen Technik streng gesondert. Aber die Berechtigung gründet sich, ebenso wie die Absonderung der theoretischen anorganischen von der organischen Chemie, auf ein nebensächliches Motiv, auf den Umstand, daß die organischen Verbindungen Abkömmlinge des Kohlenstoffes sind. Die Hypothese der Lebenskraft, welche einst eine unübersteigliche Scheidewand zwischen anorganischer und organischer Chemie aufzurichten schien, ist für immer vernichtet, seit Friedrich Wöhler aus anorganischen Rohmaterialien eines der wichtigsten Produkte des tierischen Stoffwechsels, den Harnstoff, künstlich aufbaute. Er schuf damit den Begriff der Synthese, der seitdem der gesamten Chemie vorangeleuchtet hat. Im Zeichen der Synthese hat die moderne chemische Forschung ihre Großtaten vollbracht, das gleiche Zeichen hat auch die chemische Technik bei ihrer neueren Entwicklung von Erfolg zu Erfolg geführt.

Die ältere organisch-chemische Technik entwickelte sich in engster Anlehnung an ganz bestimmte Zweige der Landwirtschaft, mit welchen sie bis auf den heutigen Tag verbunden blieb. Sie beschränkte sich auf die Isolierung und Reindarstellung von Produkten, die als solche schon im Tier- und Pflanzenkörper von der Natur vorgebildet sind, uns von ihr aber nur im innigen Gemisch mit anderen, für eine bequeme Verwendung hinderlichen Substanzen dargeboten werden. Ich habe diese Gruppe von nationalökonomisch hochwichtigen Industrien früher einmal als die der „abscheidenden" Gewerbe bezeichnet. Es sind dies die Industrien, welche sich in industriell noch unentwickelten Ländern zuerst ansiedeln: Die Technik der Kohlehydrate, Zucker, Stärkmehl und Zellulose; die Gärungsgewerbe, Brauerei und Branntweinbrennerei und Spiritusgewinnung; die Industrie der Fette und Öle, Seifen-, Stearin- und Glyzerinfabrikation; die Verarbeitung der Eiweißstoffe, Leim-, Albumin- und Kaseinverwertung; sowie endlich das große Heer der auf die Verwertung und Veredlung der Faserstoffe gerichteten Betriebe, Bleicherei, Färberei, Zeugdruck und Papierindustrie.

Alle diese organisch-chemischen Industrien stehen in direkter Abhängigkeit von ihren in ganz bestimmten landwirtschaftlichen Betrieben des In- und Auslandes erzeugten

Rohmaterialien. Sie leiden unter schlechten und erfreuen sich an guten Ernten. Was sie erzeugen, dient dem direkten Bedarf jedes Einzelnen im Volke, denn ihre Erzeugnisse sind lediglich verbesserte und gereinigte Formen dessen, was wir längst gewohnt waren, von der schaffenden Natur zu unserem Gebrauche zu verlangen. Die vor etwa hundert Jahren geschaffene Zuckerindustrie brachte uns nur einen bequemen und sauberen Ersatz für Honig und süße Pflanzensäfte, mit denen frühere Generationen ihre Nahrung zu versüßen pflegten, die Textilindustrie Gewebe als Ersatz der Tierfelle, in welche unsere Ahnen sich hüllen mußten.

Die Größe dieser älteren organisch-chemischen Technik liegt in der Einfachheit der ihr zugrunde liegenden Prinzipien und in dem allgemeinen und daher fast unbegrenzten Bedarf für ihre Erzeugnisse. Ihre Fähigkeit zum Fortschritt aber beschränkt sich auf die Verbesserung der Arbeitsmethoden und Betriebseinrichtungen. Welch großartige Erfolge auch auf diesem Wege erzielt werden können, das brauche ich Ihnen, meine Herren, kaum zu schildern. Denn in der Ausbildung gerade dieser Industrien hat Österreich Glänzendes geleistet, und mancher entscheidende Fortschritt ist in den Werkstätten dieser Monarchie zuerst realisiert oder doch in großem Umfange planmäßig durchgeführt worden.

Die neuere organisch-chemische Technik besitzt wesentlich kompliziertere Lebens- und Arbeitsbedingungen als die eben geschilderte ältere. Sie ist ein ausgesprochenes Kind unserer Zeit, sie beruht auf den modernen Forschungsmethoden und -Ergebnissen, auf der Leichtigkeit und Schnelligkeit des modernen Verkehrs, sie wendet sich an die ungeheure Mannigfaltigkeit und Vielseitigkeit des modernen Bedarfes. Auch sie macht den weitestgehenden Gebrauch von der Leistungsfähigkeit der modernen Ingenieurkunst und Betriebsorganisation, aber sie ist keineswegs nur auf diese Hilfsmittel für ihren stetigen Fortschritt angewiesen. Denn sie ist unabhängiger als die alten organischen Industrien sowohl von ihrem Rohmaterial als von der Natur ihrer Erzeugnisse. Eine Farbenfabrik kann, ohne ihren Charakter als solche zu ändern, heute vielleicht ganz andere Produkte herstellen, als sie dies vor zehn Jahren tat. Denn die moderne synthetische Industrie erfindet nicht bloß neue Arbeitsmethoden, sondern auch neue chemische Substanzen, neue Waren, die kein Mensch je vorher gesehen oder benutzt hat. Freilich ist der Markt für solche Waren nicht von vornherein gegeben, sondern muß erst geschaffen werden. Der Industrie erwächst die Aufgabe, dem kaufenden Publikum, wenn ich so sagen darf, einen neuen Bedarf zu suggerieren,

weil sie die Befriedigung dieses Bedarfes schon fertig in der Tasche hat. Wenn ihr dies in den meisten Fällen gut, mitunter sogar mit ganz erstaunlichem Erfolg gelingt, so liegt der Grund dafür eben auch nur in der geradezu wunderbaren Steigerung der Ansprüche unserer Zeit, die so unendlich verschieden ist von der naiven Genügsamkeit unserer Vorzeit und sogar unserer eigenen Kindertage. Selbst wir, die wir mitten in diesem Getriebe stehen, können nicht aufhören, uns darüber zu wundern, daß fast für jede neue Substanz, welche die vielseitigen synthetischen Arbeitsmethoden der modernen Forschung uns in die Hände spielen, sehr bald auch eine praktische Anwendung gefunden wird, und noch viel mehr über die Quantitäten, in welchen solche neue Waren sehr bald nach ihrer Einführung erzeugt und schlank abgesetzt werden.

Freilich kann sich eine so beschaffene Industrie nicht auf die Kaufkraft jedes Einzelnen im Volke verlassen. Zucker, Seife, Stärkemehl oder Spiritus braucht wohl ein jeder, für Paramidophenol, Ionon oder auch sogar für Farbstoffe hat vielleicht nur einer in Hunderten oder gar Tausenden Bedarf, und diesen Einen heißt es zu suchen. Daher genügt ein Distrikt oder sogar ein ganzes Land nicht mehr als Markt für diese modernen Industrien, die darauf angewiesen sind, für den Weltmarkt zu arbeiten und den Weltverkehr sich dienstbar zu machen trotz aller Zollschranken, die ihnen hier und dort hindernd in den Weg gestellt werden.

Natürlich besteht kein schroffer Gegensatz zwischen den älteren und den modernen organisch-chemischen Industrien. Wie diese letzteren ihr Rohmaterial vielfach von jenen beziehen, so setzen sie auch ihre Erzeugnisse zum großen Teil an sie ab. Die Färber und Zeugdrucker sind die besten Kunden der Farbenfabriken, die Seifen-, Parfüm- und Likörfabriken die größten Konsumenten synthetischer Riechstoffe. Das Bild eines großen und komplizierten Mechanismus, in welchem zahllose Räder organisch ineinander greifen, bleibt erhalten trotz aller modernen Errungenschaften.

Außerordentlich schwer ist es daher, einzelne Teile dieses Ganzen herauszugreifen und anschaulich zu schildern. Auf die Gefahr hin, ein sehr lückenhaftes Gemälde zu entrollen, will ich dennoch versuchen, dieses zu tun.

Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß eine tiefere, wissenschaftliche Berechtigung für die Absonderung der organischen von der anorganischen Chemie heute nicht mehr besteht. Chemiker, wie man sie früher häufig genug antraf, die da glauben, sich lediglich der anorganischen oder organischen Chemie widmen, den anderen Teil aber

ignorieren zu können, sind heute ein Anachronismus, nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Technik. Dies macht sich auch geltend in dem Umstande, daß heutzutage die großen chemischen Werke, trotzdem, daß sie fast alle ursprünglich in anderer Form gegründet worden sind, regelmäßig anorganische Fabrikationen mit den organischen gemeinsam betreiben. Die größte Farbenfabrik der Welt, die Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen am Rhein, hat auch den größten Schwefelsäurebetrieb Deutschlands, und ihrem Beispiel sind sämtliche anderen Farbenfabriken gefolgt, indem sie sich Säure- und Sodafabriken teils erbaut, teils schon bestehende angegliedert haben.

Trotz dieser Beweise für die Zusammengehörigkeit der anorganischen und organischen Forschung und Technik besteht doch ein gewisser Grund zur Auseinanderhaltung beider. Er ist gegeben in der bis jetzt völlig unerklärten Eigenartigkeit der Verbindungen des Kohlenstoffs im Gegensatz zu denjenigen aller anderen Elemente. Wie von den einigen siebzig Elementen, aus denen unsere Erdkruste sich zusammensetzt, nur der Kohlenstoff dazu gekommen ist, in seinen Verbindungen zum Träger des Lebens zu werden, so zeigen seine Abkömmlinge auch sonst Eigenschaften, welche uns zwingen, bei ihrer Handhabung und Ausnutzung andere Methoden und Werkzeuge zu verwenden, als wir sie sonst bei chemischer Arbeit gewohnt sind. In dieser Hinsicht konnte sich die moderne organisch-chemische Technik das reiche Material zunutze machen, welches die abscheidenden Industrien seit der ältesten Zeit gesammelt haben.

Die direkte Oxydation mit Hilfe des Luftsauerstoffs, welche in der anorganischen Technik als Arbeitsmethode eine so große Rolle spielt, bedeutet für organische chemische Produkte den industriellen Tod, die Verbrennung ist für Kohlenstoffverbindungen die Rückkehr ins Reich des Anorganischen. Desto größeren Reiz muß es für den denkenden Chemiker haben, die Brücke zu finden, die aus dem Reiche des Todes in dasjenige des Lebens hinüberführt, mit anderen Worten, organische Verbindungen direkt aus ihren Elementen aufzubauen. An Wöhlers ersten Beweis für die Möglichkeit der Verwirklichung solcher Träume schlossen sich bald zahlreiche andere, von denen hier nur Berthelots Synthese des Azetylens aus seinen Elementen und der auf ihr fußende Aufbau des Benzols aus dem Azetylen genannt seien. La chemie organique, fondée sur la synthese, der Titel des unsterblichen Werkes jenes

großen französischen Meisters, blieb dauernd die Devise der organisch-chemischen Forschung, und die Angabe des Weges, auf welchem diese oder jene komplizierte organische Verbindung direkt aus ihren Urbestandteilen sich herstellen ließe, ist heute noch eine beliebte Examensfrage. Arbeitet doch die Natur, unsere große Lehrmeisterin, auf diesem Wege, indem sie auf dem ganzen Erdball fortwährend vor unseren Augen das Kohlendioxyd und den Wasserdampf der Atmosphäre in den grünen Blättern der Pflanzen mit Hilfe des Sonnenlichtes zerlegt und aus den gewonnenen Spaltungsprodukten das Stärkmehl bildet, welches dann in tausendfältiger Umgestaltung zu anderen Produkten verarbeitet wird.

Diese Synthese ist uns bis jetzt nicht geglückt, aber auch sonst sind wir mit unserer technischen noch viel mehr als mit unserer Laboratoriumsarbeit darauf angewiesen, Teilsynthesen auszuführen, hineinzugreifen in das Getriebe der großen synthetischen Werkstatt der Natur und an dem so gewonnenen Rohmaterial die Umgestaltung nach unseren Bedürfnissen weiter zu führen.

Erst in der neuesten Zeit hat die Synthese organischer Industrieprodukte aus ihren Elementarbestandteilen gewisse Erfolge aufzuweisen. Die Gewinnung des Kalziumkarbids aus Kohle und Kalk und die Herstellung des Azetylens aus dem Karbid, die nach verschiedenen Methoden verwirklichte Synthese der Alkalizyanüre und endlich der Aufbau des Kalziumzyanamids aus Kalziumkarbid und Luftstickstoff sind vielversprechende Anfänge, welche uns einen erfreulichen Ausblick in die Zukunft eröffnen. Schon jetzt könnten wir gewisse Abkömmlinge der genannten Produkte, wie z. B. Harnstoff, Guanidin, Rhodanverbindungen u. a. m., mit Gewinn fabrizieren, ohne auf natürlich entstandenes organisches Rohmaterial zurückgreifen zu müssen. In manchen Fällen geschieht dies auch, in anderen bleiben wir mit Rücksicht auf eine besonders leichte und billige Zugänglichkeit des Rohmaterials bei den gewohnten älteren Methoden.

Die eben genannten synthetischen Produkte gehören noch nicht zu denen, an die man in erster Linie denken würde, wenn von einem Wettbewerb zwischen der streng synthetischen Arbeit des Chemikers und dem schaffenden Walten der Natur die Rede ist. Dagegen ist dies der Fall bei zwei unserer wichtigsten organischen Säuren, welche in der ganzen Natur sehr verbreitet sind und in ihrem Haushalt eine große Rolle spielen, nämlich der Ameisensäure und der Oxalsäure. Oxalsäure wurde bis vor kurzem

durch Erhitzen von Sägespänen mit Alkali gewonnen, aus ihr stellte man dann durch vorsichtige Zersetzung die Ameisensäure dar. Heute aber wird Ameisensäure so bequem und vorteilhaft aus dem Kohlenoxyd des Wassergases synthetisch aufgebaut, daß sie nicht nur begonnen hat, der Essigsäure in allen ihren technischen Verwendungen erfolgreiche Konkurrenz zu machen, sondern daß man sie auch schon als Rohmaterial für die Gewinnung von Oxalsäure in Gebrauch genommen hat.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die allermodernste Entwicklung der organisch-chemischen Technik, ihre völlige Loslösung von den Produkten der belebten Natur anzudeuten. Der Weg der reinen Synthese wird zwar nie der einzige werden, den die chemische Industrie einschlägt, aber schon hat er sich aus einem fast unwegsamen Seitenpfade in eine fleißig begangene Straße verwandelt, und alles deutet darauf hin, daß seine Benutzung mehr und mehr zunehmen wird. Wohl läßt die uns mehrfach als gelungen verkündete technische Synthese des Alkohols noch auf sich warten, auch entbehrt sie im Hinblick auf den vorhandenen Überfluß an Gärungsalkohol jeglichen wirtschaftlichen Interesses, aber schon eine Synthese der Essigsäure aus ihren Elementen würde einen großen Schritt vorwärts auf diesem Wege bedeuten, dessen letztes Ziel die Herstellung von Nahrungsmitteln aus anorganischem Rohmaterial bildet.

Zu den ganz besonderen Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen gehört ihre Empfindlichkeit gegen die bloße Zufuhr von Energie in Form von Wärme. Die meist sehr zahlreichen Atome, welche in organischen Substanzen zu Molekülen sich vereinigen, behalten ihre Eigenbewegungen bei und bewirken das Vorhandensein einer starken Dissoziationsspannung selbst bei den beständigsten unter diesen Körpern. Der Akkord, als welchen wir uns die Summe der Vibrationen in einem solchen Molekül vorstellen können, erleidet eine Störung durch das Hinzukommen irgend welcher neuer Schwingungen. Eine einigermaßen heftige Steigerung der Eigenbewegungen der Atome, wie sie durch Wärmezufuhr erfolgt, führt zum schrillen Mißton, zur Zertrümmerung des Moleküls. Da die Affinitäten, durch welche die Atome zusammengehalten werden, ungleich stark sind, so tritt der Riß stets an der schwächsten Stelle ein, und so sehen wir denn einen ganz regelmäßigen Zerfall vor unseren Augen sich abspielen, wenn wir organische Verbindungen bei Luftabschluß einer allmählich und langsam gesteigerten Wärmezufuhr aussetzen.

Tausendfältig variiert in seiner Anwendung auf verschiedenes Rohmaterial, in der Art und Weise seiner Durchführung bildet dieser Vorgang die Grundlage einer der wichtigsten Methoden der organisch-chemischen Technik, der trockenen Destillation.

Die trockene Destillation ist insofern der genaue Gegensatz des synthetischen Aufbaues der Verbindungen, als sie nicht wie dieser vom Einfachen zum Komplizierteren führt, sondern umgekehrt ein Hilfsmittel zur Zerlegung komplizierterer Substanzen in einfachere darstellt. Das Holz, dessen chemische Natur uns teilweise noch unklar und jedenfalls höchst komplex ist, zerlegen wir durch trockene Destillation in eine Reihe von einfachen, ihrer Konstitution nach genau bekannten und daher vielseitig chemisch verwendbaren Substanzen. Wir erhalten aus ihm einen Teil seines Kohlenstoffs als solchen in Form von Holzkohle, daneben aber als sehr wertvolle Produkte Methylalkohol, Essigsäure und Azeton sowie verschiedene andere Substanzen, welche in ihrem Gemisch den Holzteer darstellen. Das in den entweichenden Gasen in reichlichen Mengen auftretende Sumpfgas und Kohlenoxyd verwenden wir als Feuerungsmaterial zur Erzeugung der Wärme, durch deren Wirkung auf das Holz der ganze Vorgang zustande kommt. Die Holzdestillation ist eine sehr wichtige Industrie, nicht nur, weil sie unsere Hauptquelle für die genannten Produkte bildet, sondern namentlich auch in nationalökonomischer Hinsicht, weil sie eine gewinnbringende Verwendung für das bei der Ausforstung der Wälder neben dem Stammholz abfallende und sonst kaum verwertbare Knüppelholz darstellt.

In gleicher Weise läßt sich die trockene Destillation auf mancherlei industrielle Abfallprodukte, ferner auf Torf und auf Braunkohle anwenden. Die größten Erfolge aber zeitigt sie in ihrer Anwendung auf die Steinkohle. Hier hat die Natur uns schon vorgearbeitet, indem sie die Waldbestände einer unendlich weit zurückliegenden Epoche luftdicht abschloß und einer außerordentlich langsamen Wärmewirkung unterwarf. Wenn wir in diesen natürlichen Verschwelungsprozeß hineingreifen und ihn durch eine schärfere Anwendung desselben Hilfsmittels der Wärme in wenigen Stunden zu Ende führen, so bezwecken wir damit dasselbe wie bei der Destillation des Holzes, nämlich die Aufspaltung eines für unsere chemische Weiterbehandlung zu komplexen Gemisches in einfachere und daher vielseitig verwendbare Verbindungen.

Auch bei der Destillation der Steinkohle wird ein Teil des in ihr enthaltenen Kohlenstoffes als solcher, in Form von Koks ausgeschieden. Die Bedeutung desselben als industrielles und namentlich metallurgisches Brennmaterial brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Auch auf die Wichtigkeit des bei diesem Prozesse gewonnenen gasförmigen Brennmaterials, des Leuchtgases sowie des Ammoniaks, welches uns den Stickstoffgehalt des in den Steinkohlenwäldern tätig gewesenen Protoplasmas in nutzbarer Form wiederbringt, will ich hier nicht eingehen. Am interessantesten für unsere heutigen Betrachtungen ist der nebenher noch abfallende Steinkohlenteer, denn er ist weitaus die reichste aller existierenden Fundgruben für das mannigfaltigste Rohmaterial organisch-chemischer Arbeit. Insbesondere ist der Steinkohlenteer unsere wichtigste Quelle für alle Substanzen, welche der aromatischen Reihe angehören und als Muttersubstanzen der Farbstoffe die größte Bedeutung haben.

Weit über hundert der verschiedenartigsten Abkömmlinge dieser aromatischen Reihe sind schon aus dem Steinkohlenteer isoliert worden, dessen seit einem halben Jahrhundert auf das eifrigste betriebenes Studium noch nicht als abgeschlossen gelten kann.

Die Zeiten, in welchen der Teer als ein lästiges Abfallprodukt der Gasfabriken galt, für welches man eine passende Verwertung suchte, liegen weiter hinter uns. Hinter uns liegt auch schon die Epoche, in welcher die gerade aus der Verwertung der Teerbestandteile hervorgegangenen Farbenfabriken sich die Frage vorlegen zu müssen glaubten, ob das Rohmaterial, auf welches sie angewiesen waren, nicht mit der Zeit knapp werden und so ihrer weiteren Vergrößerung Stillstand gebieten würde. Was die Farbenindustrie heute an Teerprodukten verbraucht, überschreitet bei weitem das, was alle Gasanstalten der ganzen Welt zu liefern vermöchten, selbst wenn nicht, wie es tatsächlich geschehen ist, die Teerausbeute der Gasfabriken durch Einführung der sogenannten modernen Betriebsweise ganz wesentlich zurückgegangen wäre. Trotz alledem leiden wir nicht den geringsten Mangel an Teer und Teerprodukten. Der Grund dafür liegt in jener großartigen Schöpfung der achtziger Jahre, der Einführung der Destillationskokerei.

Der Koksverbrauch der metallurgischen Betriebe und vor allem der Roheisenindustrie ist ein enormer und übersteigt die Koksproduktion der Gasfabriken um das Vielfache. Aber außerordentlich lange hielt die Eisenindustrie an der Ansicht fest, daß ein für ihre Zwecke brauchbarer,

harter, klingender Koks nicht durch Destillation, sondern nur durch eine Art von Meiler-Schwelerei gewonnen werden könnte, bei welcher alle Nebenprodukte verloren gehen, weil gerade sie dazu dienen müssen, den graphitischen Kohlenstoff zu erzeugen, welcher die Poren des zunächst lockeren Koks verstopft und ihn damit hart, tragkräftig und klingend macht. Die Destillationskokerei hat die schwierige Aufgabe gelöst, einen Koks, wie ihn die Industrie der Hochöfen verlangt, herzustellen und dabei doch aus den entwickelten Dämpfen die wertvollsten Teerbestandteile ebenso wie die Gesamtheit des Ammoniaks zu verdichten und zu gewinnen. Es ist ihr dies gelungen, wesentlich durch sinnreiche Ofenkonstruktionen und durch Anwendung des Prinzips der regenerativen Gasfeuerung, welches für so viele Gebiete unserer Technik ausschlaggebende Bedeutung erlangt hat. Das Resultat dieser Errungenschaft ist ein Überfluß an Teerprodukten und namentlich an Benzol, dessen Preis heute auf Bruchteile dessen gesunken ist, was man früher für dieses wichtige Rohmaterial der Farbenindustrie zahlen mußte.

Die Verarbeitung des Steinkohlenteers und seine Zerlegung in die vielen verschiedenen Verbindungen, aus denen er sich aufbaut, geschieht durch eine vielfach wiederholte und methodisch durchgeführte Destillation, unterstützt durch chemische Reinigungsmethoden. Sie ist Gegenstand einer besonderen Industrie, der Teerdestillation, welche an die großen Hüttendistrikte und die Nachbarschaft der ganz großen Städte, in welchen sehr viel Gas erzeugt wird, gebunden ist. Aus den Teerdestillationen beziehen die Farbenfabriken ihre Rohmaterialien, von welchen das Benzol und seine Homologen Toluol und Xylol, das Naphthalin, das Anthrazen und das Phenol die wichtigsten sind. Diese Produkte werden zumeist noch von den Farbenfabriken einer letzten Reinigung unterzogen, ehe sie im Zustande vollendeter chemischer Reinheit der Überführung in die Zwischen- und schließlich in die Endprodukte der Farbenindustrie unterworfen werden.

Die nun gerade ein halbes Jahrhundert bestehende Farbenindustrie ist ohne Zweifel die interessanteste Schöpfung auf dem Gebiete der organisch-chemischen Technik. Keine andere Industrie stellt so hohe Anforderungen an die theoretische Durchbildung ihrer Angehörigen, keine steht in so engem Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Forschung wie diese, keine hat ihrerseits so viel dazu beigetragen, die Forschung zu fördern und ihr neue Bahnen zu eröffnen. Wohl gilt heute für die gesamte chemische Technik das

stolze Wort, daß sie nur im engsten Zusammenhange mit der theoretischen Forschung vorwärts schreiten kann, daß sie aber auch der Forschung mit Zinsen zurückgibt, was sie von ihr empfängt. Aber der Farbenindustrie haben wir dafür zu danken, daß es so geworden ist. Sie hat die enge Aneinanderlehnung von Wissenschaft und Praxis geschaffen, welche heute für beide ein Lebensbedürfnis ist, und sie hat es immer jubelnd anerkannt, daß es die vom Staate gepflegte wissenschaftliche Lehre und Forschung ist, auf welcher in letzter Linie jede Möglichkeit der Entwicklung einer blühenden Industrie beruht.

Die Farbenindustrie verdankt ihre Entstehung zufälligen Beobachtungen. Das überraschende Auftreten intensiver Färbungen beim Experimentieren mit gewissen Teerderivaten legte die Frage nahe, ob die so erhaltenen Verbindungen sich nicht in ähnlicher Weise verwenden ließen wie die Farbdrogen des Tier- und Pflanzenreiches, mit denen allein der Färber sich damals behelfen mußte. Man glaubte, ein Surrogat der Naturprodukte entdeckt zu haben, aber die Folge hat gezeigt, daß wir mit der Auffindung dieser ersten Farbstoffe so recht eigentlich in eine der geheimsten Werkstätten der Natur eingedrungen waren.

Die Farbstoffe des Pflanzen- und Tierreiches, auf welche wir früher allein angewiesen waren, entstammen in letzter Linie derselben Quelle wie die modernen synthetischen Produkte, welche unsere Farbenfabriken in so überwältigender Fülle und Mannigfaltigkeit hervorbringen. Freilich ist es sehr schwierig, den Stammbaum beider Familien bis zu den Wurzeln zurückzuverfolgen, in welchen sie zusammenfließen. Ehe dies geschehen war, standen sie sich feindlich gegenüber, die modernen synthetischen Produkte wurden als unzuverlässige Eindringlinge verschrieen, welche den bewährten alten Naturprodukten durch grellen Glanz ohne inneren Wert eine unlautere Konkurrenz bereiten wollten.

Auch diese Periode eines mitunter scheinbar berechtigten Mißtrauens gegen die größte und glänzendste Errungenschaft der synthetischen Technik liegt heute schon hinter uns. Seit es der Farbenchemie gelungen ist, die Könige der natürlichen Farbstoffe, das Alizarin und den Indigo in freiem Wettbewerb mit der lebenden Natur, aber nicht nachahmend, sondern nach eigenen Methoden frei schaffend aufzubauen, kann auch der ärgste Skeptiker nicht länger daran zweifeln, daß auch hier Natur und Kunst einer gemeinsamen Wurzel entspringen. Diese Wurzel ist die inkrustierende Substanz der pflanzlichen Gewebe, das

erste aromatische Produkt, welches die Pflanze in ihrer kondensierenden Arbeit aus den Kohlehydraten erzeugt. Schon in den Pflanzen selbst oder auch in dem wesentlich einer umformenden Arbeit sich widmenden Organismus der Tiere erfolgt vielfach eine Überführung der inkrustierenden Substanzen in gefärbte Derivate. In der Steinkohle, die ja durch natürliche Verschwelung von Pflanzen entstanden ist, werden die inkrustierenden Substanzen zur Quelle der im Steinkohlenteer auftretenden aromatischen Grundkohlenwasserstoffe. Weil nun die Farbenindustrie von diesen ausgehen muß, während die Pflanze ihre Farbstoffe im reduzierenden Abbau aus hochsauerstoffhaltigen aromatischen Körpern erzeugt, müssen beide verschiedene, fast entgegengesetzte Wege gehen. Aber sie begegnen sich in dem Ziele ihrer Arbeit, in den Farbstoffen, welche, sie seien nun Natur- oder Kunstprodukte, ihre Farbstoffnatur denselben Ursachen verdanken, in ihrem Verhalten denselben Gesetzen folgen.

Ich will Sie, meine Herren. hier nicht durch eine Darlegung der Gesetzmäßigkeiten ermüden, welche ich schon vor mehr als einem Vierteljahrhundert für den Zusammenhang zwischen der Konstitution und den Eigenschaften färbender Kohlenstoffverbindungen abgeleitet habe. So einfach diese Theorie der Chromogene, chromophoren und auxochromen Gruppen an sich auch ist, so hat sie doch nur für den eigentlichen Fachmann genügende Durchsichtigkeit und damit tiefere Bedeutung. Aber sie kann das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, in das synthetische Schaffen der Farbenchemie ein gewisses Zielbewußtsein hineingetragen und in der Hochflut mannigfaltigster Erscheinungen mitunter als Kompaß gedient zu haben. Die Nadel dieses Kompasses aber hat noch bei jedem Farbstoff, er mochte der belebten Natur oder dem Laboratorium entstammen, auf ein ihm zugrunde liegendes aromatisches Chromogen, auf das Vorhandensein chromophorer und auxochromer Gruppen hingedeutet und so für alle Farbstoffe die gleichen Ursachen ihrer Farbstoffnatur erkennen lassen.

Für den Forscher gibt es natürlich keinen Zufall. Aber das, was man so Zufall zu nennen pflegt, hatte reichlich seine Hand im Spiele bei der Entstehung der Farbenindustrie. Und zufällig, wie ihr Ursprung, waren im Anfang auch die Arbeitsmethoden dieser Technik. Die unbrauchbaren Nebenprodukte spielten ihrer Menge nach zunächst die Hauptrolle in der Fabrikation, und mühsame Reinigungsprozesse waren erforderlich, um schließlich nur einige

Prozente des Ausgangsmaterials in Form des glänzenden Endproduktes zu erhalten. Glücklicherweise arbeitet die Natur, wenn auch aus anderen Gründen, doch ebenso. Die Farbdrogen, auf welche der Färber früher angewiesen war, enthalten zumeist nur wenige Prozente des eigentlich färbenden Prinzips, daher wird dieses letztere auch in billigen Drogen meist recht teuer bezahlt. Daher konnte auch die mit der Natur konkurrierende Farbenindustrie zunächst hohe Preise fordern und so finanzielle Kräfte für ihre spätere Entwicklung sammeln. In dem Maße, in welchem sie ihr eigenes Wesen und dasjenige ihrer Erzeugnisse immer klarer erkannte, wurde sie auch in ihrer Arbeit immer methodischer. Die unbrauchbaren Nebenprodukte wurden zurückgedrängt und verschwanden vielfach gänzlich. Mit ihnen verschwand die Notwendigkeit umständlicher Reinigungsprozesse. Aber naturgemäß sanken auch die Preise der in so glatter Arbeit erzeugten Produkte. Langsam, aber sicher verschwanden die konkurrierenden natürlichen Drogen vom Markt, aber die Industrie der synthetischen Farbstoffe mußte eine Großindustrie werden, wenn bei dem stark beschnittenen Nutzen ihre Arbeit noch lohnen sollte. So entstanden die ungeheuren Betriebe, die stadtartig sich ausdehnenden, ein Meer von Gebäuden und dampfenden Kaminen bildenden Fabriken, in denen die synthetische Arbeit der Gegenwart pulsiert.

Wer die Industrie kennt, der weiß, daß der Übergang vom Klein- zum Großbetrieb nur in den seltensten Fällen ein einfaches Multiplikationsexempel bedeutet. So hat auch die Farben-Großindustrie, wie sie heute besteht, nur noch eine sehr geringe Ähnlichkeit mit der Farben-Kleinindustrie einer nicht allzu fernen Vergangenheit. Das Wesen der letzteren bestand darin, die mit Grammen von Material gewonnenen Resultate des Laboratoriums in Kilogrammen zu reproduzieren. Diese Aufgabe gipfelte in einer passenden Umgestaltung der Apparatur. An die Stelle von gläsernen Kolben und Retorten, Porzellanschalen und Silbertiegeln, die sich ihrem Wesen nach eben nur für die Bearbeitung kleiner Mengen eignen, mußten guß- und schmiedeeiserne Gefäße, emaillierte und verbleite Kessel, kupferne Pfannen und hölzerne Bütten treten, während die Filterpresse in vollkommenster Weise die Funktionen der Falten- und Saugfilter übernahm. Die Benützung von Dampf- und Gasheizung, von mechanischen Rühr- und Pumpwerken schien dieser Art der industriellen Arbeit den Stempel der Vollkommenheit aufzuprägen.

Der Übergang zum Großbetriebe hat uns gezeigt, daß auch hier noch Raum für Fortschritt geblieben war. Seit nicht mehr das Kilogramm, sondern die Tonne die Einheit ist, mit der wir rechnen, macht sich auch in der Farbenindustrie, wie früher schon in anderen, das Sparprinzip geltend und trägt wunderbare Früchte. Jetzt handelt es sich nicht mehr nur darum, die Arbeit des Laboratoriums ins Technische zu übersetzen, sondern es kommt darauf an, die wissenschaftliche Kleinarbeit, welche immer verschwenderisch in der Benützung ihrer Hilfsmittel ist, mit dem allergeringsten Aufwand an Heizung, mechanischer Arbeit und menschlicher Aufsicht im größten Maßstabe durchzuführen. Automatischer Betrieb, konstruktive Finessen im Bau der Apparate, registrierende Kontrollvorrichtungen und vor allem eine kluge Anlage der Werkstätten, bei welcher das zu verarbeitende Material den leistungsfähigen Apparaten gewissermaßen von selbst zuläuft, das sind die charakteristischen Merkmale der heutigen Methoden der synthetischen Technik. Wer mit bloß oberflächlichem Interesse eine moderne Farbenfabrik besichtigt, der staunt über den außerordentlichen Aufwand an fein durchkonstruierten und offenbar höchst kostspieligen Apparaten, er wundert sich darüber, daß diese Fabriken mechanische Werkstätten unterhalten, welche an Umfang und Leistungsfähigkeit gar manche Maschinenfabrik übertreffen, daß sie zahlreiche Ingenieure und ein Heer von Zeichnern beschäftigen. Wer aber tiefer eindringt in das Wesen dieser interessanten Industrie, der erkennt, daß der für all diese Hilfsmittel erforderliche Aufwand nur ein Mittel ist für die Durchführung des großen modernen Prinzips der Erzielung eines Maximums an Leistung mit Aufwand eines Minimums an Material und Energie.

Die vielbesprochene technische Synthese des Indigos, jener glänzendste Triumph der Farbenindustrie, spiegelt in einem Einzelfall auf das Deutlichste die Entwicklung der ganzen Industrie, welche ich soeben zu schildern versuchte. Es sei mir daher gestattet, in wenigen Worten die einzelnen Etappen dieser großen Errungenschaft der synthetischen Technik zu rekapitulieren. Die geniale, über Jahrzehnte sich erstreckende Forscherarbeit Adolf von Baeyers, durch welche die Konstitution des Indigos aufgeklärt wurde, ist Ihnen allen bekannt. Bekannt ist es auch, daß Baeyer selbst seinen Entdeckungen die Krone aufsetzte, indem er im Beginn der achtziger Jahre mehrere Synthesen des Indigos auffand und unter Patentschutz stellte. Für die Industrie aber war damit nur die

Basis geschaffen, auf der sie weiterbauen konnte. Denn Baeyers Synthesen gingen aus von der Zimtsäure und lieferten nur bescheidene Ausbeuten. Wenn man auch hoffen durfte, durch weitere Erfindungen diese letzteren zu verbessern, so zeigte doch eine einfache Rechnung, daß für die Deckung des Weltbedarfes an Indigo die erforderliche Zimtsäure oder vielmehr das zu ihrer Herstellung nötige Toluol nicht zu beschaffen sein würde. In eine großzügige Bearbeitung des Problems konnte die Industrie daher erst eintreten, nachdem Heumann ein Verfahren entdeckt hatte, welches gestattete, Anilin oder noch besser die demselben nahe verwandte Anthranilsäure durch Verschmelzen der zugehörigen Glyzine mit Alkali in Indigo überzuführen. Anthranilsäure läßt sich nun aus Phtalsäure und diese wieder aus Naphthalin herstellen. Letzteres aber ist der im Steinkohlenteer am reichlichsten vorhandene aromatische Kohlenwasserstoff, an welchem kein Mangel eintreten konnte, selbst wenn der Weltkonsum an Indigo auf synthetischem Wege gedeckt werden sollte.

Mit dieser Erkenntnis, welche zu dem merkwürdigen Resultat führte, daß für die Herstellung des Indigos, welcher als ein Abkömmling der Benzolreihe aufzufassen ist, aus wirtschaftlichen Motiven nicht ein Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, sondern das Naphthalin zu verwenden war, begann die technische Ausgestaltung der Indigosynthese. Dabei handelte es sich in letzter Linie um Ausbeuten, denn mit der Aufnahme der Indigofabrikation mußte die Farbenindustrie der Indigokultur den Fehdehandschuh hinwerfen, der natürlichen Gewinnung derjenigen Farbdroge, welche im Gegensatz zu allen anderen in hochprozentiger Form aus den Produktionsländern zu uns kam. Wie harmlos klingt diese Forderung einer Verbesserung der Ausbeuten, aber welcher Aufwand an Genie und Kapital war erforderlich, um sie zu erfüllen! Unter der Führung des all zu früh verstorbenen Rudolf Knietsch, des genialsten unter den modernen Chemiker-Konstrukteuren, hat ein ganzes Heer von Chemikern und Ingenieuren an der Bewältigung dieser Aufgabe gearbeitet. Die früher höchst unvollkommenen Methoden der Überführung des Naphthalins in Phtalsäure mußten verworfen und durch neue ersetzt werden. Als dies durch Verwendung von rauchender Schwefelsäure als Oxydationsmittel unter Mitwirkung von Quecksilber als Kontaktsubstanz gelungen war, blieb das Problem der Rückbildung der rauchenden Schwefelsäure aus dem entstandenen Schwefeldioxyd zu lösen. Zu diesem Zweck erfand Knietsch das moderne Kontaktverfahren

der Schwefelsäurefabrikation, welches auch die anorganische Großindustrie unserer Tage so tief beeinflußt. Die Überführung der Phtalsäure in Anthranilsäure endlich steht in innigster Beziehung zur elektrolytischen Chlorgewinnung durch direkte Spaltung des Kochsalzes.

Solche Großtaten mußte die Industrie vollbringen, bloß um zu dem Ausgangsmaterial ihrer Indigosynthese, zur Anthranilsäure zu gelangen. Die weitere Überführung dieser letzteren in Indigo war kaum weniger schwierig, läßt sich aber nicht in kurzer Weise schildern. Es handelte sich dabei zum Teil um eleganteste chemische Beobachtung, zum Teil auch um eine bis ins Unglaubliche gesteigerte Verfeinerung der Apparatur. Die Art und Weise, wie die schädliche Wirkung des in der Indigoschmelze gebildeten Wassers aufgehoben wurde, ist weiteren Kreisen durch die bezüglichen Patentschriften bekannt geworden — ich erinnere nur an die kühne Tat der Einführung des Natriumamids in den Großbetrieb — was dagegen in apparativer Hinsicht geleistet werden mußte, läßt sich nur ahnen, wenn man erfährt, daß der Bau schon der ersten, für den Großbetrieb bestimmten industriellen Indigoanlagen Millionen verschlungen hat.

Achtzehn Jahre dauerten diese Vorbereitungen der technischen Indigosynthese, aber als sie beendet waren, konnte die moderne Farbenindustrie selbst dem üppigen Pflanzenwachstum der Tropen als ebenbürtiger Konkurrent entgegentreten. Auf den Märkten nicht nur Europas, sondern auch der Produktionsländer des Pflanzenindigos, vor allem Indiens, hat heute der synthetische Indigo die Führung übernommen. Die weiten Länderstrecken Indiens aber, die einst dem Indigobau gewidmet waren, tragen heute Reis und werden hoffentlich dazu dienen, aus dem schönen Mutterlande der menschlichen Kultur den grausigen Gast des Hungers zu verscheuchen. Wie einst die Krappbauer von Avignon über die Vernichtung ihrer Kulturen durch die Alizarinindustrie klagten, so beschweren sich heute die Indigopflanzer über die Übergriffe der modernen Chemie; wie jene sich mit der Zeit in zufriedene Winzer verwandelt haben, so werden diese in der Kultur von Nährpflanzen ihren Trost und ihr Auskommen finden.

Die Chemie ist eine Königin unter den Wissenschaften, und mit königlicher Freigiebigkeit lohnt sie denen, die sich ihr hingeben. So haben denn auch die Chemiker, die hinauszogen, um den Weg zu finden zu dem Farbstoff, der seit zwei Jahrtausenden die Menschen mit seiner Eigenart bestrickt, mehr heimgebracht, als sie zu finden hofften.

Nicht nur der Indigo ist uns beschert worden, den die Pflanze in ihrer geheimnisvollen Arbeit erzeugt, sondern mit ihm eine ganze Gruppe von anderen Mitgliedern derselben Familie von Farbstoffen, die bei gleicher Anwendungsweise und Echtheit in ihrem Farbenton bald mehr ins Grünliche, bald ins Rötliche hinüberspielen und von denen einzelne berufen sind, Gegenstand des Großbetriebes zu werden. Und ganz vor kurzem erst ist hier in Wien in geistvoller Forscherarbeit der rote Indigo entdeckt worden, der seine auffallende Nuance dem Umstande verdankt, daß in ihm Schwefel an die Stelle des Stickstoffgehaltes des gewöhnlichen Indigos getreten ist.

Jede Errungenschaft der Forschung trägt den Keim neuer Fortschritte in sich. Einmal im Besitze der Indigofarbstoffe, hat die Farbenindustrie sich veranlaßt gesehen, auch das seit Jahrtausenden geübte eigentümliche Färbeverfahren des Indigos, den Küpenprozeß, einer Revision zu unterwerfen. Dabei mußte sie wieder zurückgreifen ins Gebiet der anorganischen Chemie. Der Indigofärberei haben wir es zu verdanken, wenn heute die Hydrosulfite, jene ebenso empfindlichen wie energischen Reduktionsmittel, im reinen Zustande im Handel erhältlich und den verschiedensten neuen Verwendungen zugänglich geworden sind. Durch sie ist die Küpenfärberei, früher ein unsicheres und mit mancherlei rätselhaften Fehlerquellen behaftetes Verfahren, zu einem mit mathematischer Sicherheit arbeitenden Hilfsmittel der Textilindustrie geworden. Während früher der Färber nur küpte, wo er nicht anders konnte, nämlich beim Indigo, verlangt er heute schon nach neuen Farbstoffen, die sich mit dem Indigo zusammen in gleich zuverlässiger Weise auf der Faser fixieren lassen. Und die Farbenindustrie, immer bereit, die Wünsche der Koloristen zu erfüllen, weiß auch hier Rat. Schon tauchen an dem glänzenden Himmel der Farbenchemie neue Gebilde auf. In den Indanthrenfarbstoffen ist uns eine neue Gruppe von Substanzen erschlossen worden, die in ihrer Konstitution nichts mit dem Indigo zu tun hat, aber in der Anwendungsweise ihm gleicht, an Echtheit selbst ihn, den König der Farbstoffe, weit übertrifft und im Glanz der Nuance sich den vergänglichen alten Anilinfarbstoffen würdig an die Seite stellt.

Das Indanthren, dem die klugen Japaner den poetischen Namen „Ushi-o-zo-me“, die „Farbe der tiefblauen See“, gegeben haben, ist mit seinen Verwandten dazu berufen, eine tiefgreifende Umgestaltung der Baumwollfärberei herbeizuführen. In dieser Gruppe von neuen Farbstoffen

hat die Technik der organischen Synthese die Natur nicht nur erreicht, sondern übertroffen, denn kein Naturprodukt läßt sich in der Vereinigung guter Eigenschaften den Indanthrenfarbstoffen an die Seite stellen. Schon jetzt gestattet die Deutsche Marineverwaltung nur noch Indanthren als Farbstoff für die blauen Kragen ihrer Matrosenuniformen, und bald wird auch das Publikum sich gewöhnen, zu verlangen, daß die klaren und glänzenden Färbungen, deren es für manche Zwecke bedarf, mit ihrer Schönheit auch den Vorzug der Unvergänglichkeit verbinden, eine Forderung, die heute noch in weiten Kreisen für unerfüllbar gilt.

Meine Herren! Ich habe in der vorstehenden Schilderung mich an das bekannte Goethesche Wort gehalten: Greift nur hinein ins volle Leben, denn wo ihrs packt, da ist es intressant! Soll ich noch andere Bilder an ihrem Auge vorübergleiten lassen, um den Beweis der Eignung dieses Mottos zu erbringen? Soll ich hinübergreifen in ein Gebiet, welches mit dem der Farbstoffe nahe verwandt ist, wenn es auch an ein anderes unserer Sinnesorgane sich wendet? Soll ich Ihnen schildern, wie die Chemie der Riechstoffe gleichzeitig die Natur beim Aufbau ihrer Düfte belauschte und Mittel und Wege fand, sie nachzuahmen? Wie nach und nach die Wohlgerüche der Vanille, des Heliotrops, des Veilchens, des Jasmins und der Rose in den Kreis der synthetisch herstellbaren chemischen Produkte eintraten, wie endlich der künstliche Aufbau des Kampfers uns erlaubte, den auf die Monopolisierung dieses wichtigen Handelsartikels abzielenden Bestrebungen der Japaner zu begegnen?

Ich glaube nicht, daß solche Schilderungen notwendig sind, um Sie davon zu überzeugen, daß die Chemie, welche aufgehört hat, ihre Eigenschaft als eine der jüngsten unter den exakten Wissenschaften zu betonen, doch der blühendsten Jugendfrische sich erfreut. Der Genius der chemischen Forschung hämmert und pocht in allen Werkstätten und schmiedet das Rüstzeug, welches uns befähigt, der wachsenden Komplikation der Bedingungen des menschlichen Lebens getrost entgegenzutreten.

Sie haben mir die Aufgabe gestellt, Ihnen am heutigen Abend über die Methoden und Bedeutung der organisch-chemischen Technik zu berichten. Ich bin mir bewußt, daß es auch noch andere Wege zur Lösung dieser Aufgabe gegeben hätte als den, den ich einschlug. Ich hätte Kolonnen über Kolonnen imposanter statistischer Zahlen aufmarschieren lassen können, um meine Ausführungen zu erläutern. Aber Zahlen sagen uns nichts von den Methoden, sie er-

zählen uns nichts von dem Werden der Dinge, sondern sind nur Marksteine des Gewordenen. Zahlen sind auch tot im Munde eines Redners, sie erwachen zum Leben erst auf Grund eines Denkprozesses im Geiste des Hörers, und selbst dann erzeugen sie häufig bloß staunende Bewunderung anstatt nachdenklichen Verständnisses.

Nicht Ihre Bewunderung für die Leistungen der modernen chemischen Technik aber ist es, die ich wachrufen wollte. Mir lag die Aufgabe am Herzen, Sie alle, diejenigen unter Ihnen, die selbst, mehr vielleicht als ich, im Getriebe der chemischen Technik stehen, und auch diejenigen, die ihrem Schaffen mit sympathischer Teilnahme folgen, daran zu erinnern, daß die chemisch-technische Arbeit längst aufgehört hat, ein Bereicherungsmittel einiger wenigen zu sein; daß sie groß genug geworden ist, um als sehr bedeutender Faktor mitgezählt zu werden im Kreise der mächtigen Industrien, die den Wohlstand der atlantischen Nationen mehren und hüten; daß sie hunderttausenden von fleißigen Händen Arbeit und Nahrung, tausenden von begabten Köpfen Stoff zum Nachdenken und zu erfinderischer Tätigkeit gibt. In dem Wunsche, Ihnen dies zu zeigen, habe ich hie und da den Vorhang gelüftet, der unsere chemischen Werkstätten abschließt von dem Getümmel der breiten Straße des menschlichen Lebens. Treten Sie ein, auch hier walten die Götter! Noch ist Raum für viel ehrliches Schaffen auf dem Felde der chemischen Technik in der ganzen gebildeten Welt und nicht zum mindesten im schönen Lande Österreich.

Die Elektrochemie.

Vortrag, gehalten am 12. März 1906 von Geh. Regierungsrat Professor Dr. Walter Nernst.

Meine hochverehrten Anwesenden! Werner Siemens soll die Elektrochemie für die Elektrotechnik der Zukunft erklärt haben, eine Äußerung, die wohl glaubhaft erscheint, wenn wir uns erinnern, wie Siemens in seinen Lebenserinnerungen beschrieben hat, daß seine erste Entdeckung elektrochemischer Natur gewesen sei. Wir können wohl sagen, daß das Wort des großen Siemens zum guten Teil in Erfüllung gegangen ist, indem jetzt zahlreiche chemische Präparate auf elektrochemischem Wege im allergrößten Maßstabe gewonnen werden.

Aber nicht mit der Frage der technischen Elektrochemie wollen wir uns heute beschäftigen; ich möchte vielmehr versuchen, einige Grundlinien der modernen theoretischen Elektrochemie in der kurzen Zeit, die mir zu Gebote steht, zu entwickeln. Ich werde daher gezwungen sein, lediglich an einige Beispiele anzuknüpfen und an der Hand derselben zu versuchen, Ihnen einen Einblick zu gewähren in die Methodik unserer elektrochemischen Anschauungen.

Ehe ich zum eigentlichen Gegenstand übergehe, gestatten Sie mir, an eine Erinnerung aus meiner Grazer Studentenzeit anzuknüpfen. Professor Boltzmann schlug mir damals als experimentelle Aufgabe die Untersuchung des Hallschen Phänomens vor. Es besteht darin, daß man, wenn man eine Metallplatte vom galvanischen Strom durchfließen läßt und sie in ein magnetisches Feld derart bringt, so daß die Kraftlinien die Platte senkrecht durchschneiden, und zwei gegenüberliegende Punkte eines Querschnittes der Platte verbindet, einen Strom beobachtet. Darüber, wie die elektromotorische Kraft des Hallschen Phänomens zustande kommt, hatte man vorher nur vage Vorstellungen. Erst Boltzmann machte darauf aufmerksam, daß man sich die Sache folgendermaßen zu denken habe. Wenn der

Magnet auf die Platte wirkt, so sind die galvanischen Stromlinien einen Moment abgelenkt, aber alsbald tritt eine elektrostatische Ladung auf. Der untere Teil wird negativ, der obere positiv geladen. Die Stromlinien werden daher in ihre ursprünglichen parallelen Bahnen zurückgedrängt, die elektromotorische Kraft wird durch eine elektrostatische Ladung kompensiert. Ich erinnere mich noch lebhaft, wie mir als jungem Studenten das Wesen der elektromotorischen Kräfte auf einmal viel klarer wurde. Es war nur nötig, sich zur gegebenen Zeit an diese Boltzmannsche Auffassung zu erinnern, um aus den Prämissen des osmotischen Druckes ohneweiters eine Theorie der galvanischen Elemente zu entwickeln.

Der Vortragende entwickelt zunächst die Prinzipien der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und geht sodann zur Betrachtung des Vorganges der Diffusion von in Wasser gelösten Salzen über. Nachdem auf diesem Wege ein Einblick in die Wirkungsweise der sogenannten „Flüssigkeitketten" gewonnen war, geht er zur Betrachtung der Auflösung von Metallen über und entwickelt den Begriff der „elektrolytischen Lösungstension". Durch eine Reihe von Versuchen wird die so gewonnene Theorie der galvanischen Elemente erläutert und in analoger Weise auch die Theorie der Elektrolyse entwickelt.

Als ein Beispiel dafür, wie sich aus elektrochemischen Anschauungen zugleich auch die Theorie zahlreicher rein chemischer Prozesse gewinnen läßt, bespricht der Vortragende den Vorgang der Wasserstoffentwicklung und zeigt, wie sich derselbe eingehend theoretisch klarstellen läßt, wenn man den Begriff der „Überspannung" zur Hilfe nimmt, einer Erscheinung, die ebenfalls durch einige Versuche demonstriert wird.

Der wesentliche Inhalt des Vortrages findet sich in der Darstellung der sogenannten „osmotischen Theorie der Stromerzeugung", welche der Vortragende in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie, Buch IV, Kap. 8, gegeben hat.

Aufgaben und Ziele der heutigen organischen Chemie auf eigenem und biologischem Gebiete.

Vortrag, gehalten am 11. Februar 1907 von Dr. G. Ciamician, Professor der Universität zu Bologna.

Hochverehrte Anwesende!

Der große Aufschwung der allgemeinen Chemie im letzten Vierteljahrhundert hat nicht in gleichem Maße alle Gebiete dieser Wissenschaft gefördert; besonders ist die organische Chemie am wenigsten davon berührt worden.

Für diese Disziplin gelten noch immer des Dichters Worte:

Was man nicht weiß, das eben brauchte man,
Und was man weiß, kann man nicht brauchen,

die jenen gleichkommen, welche einst van't Hoff gelegentlich ausgesprochen, daß gegenüber der organischen Chemie die Lehren der Thermodynamik wie vor einer verrosteten Maschine noch versagen. So ist es in der Tat, und die Ursache dieser Ohnmächtigkeit liegt in dem Wesen der allgemeinen Gesetze, welche von den Qualitäten der Materie absehen. Die Gasgesetze, wie jene der verdünnten Lösungen, sind von der Natur der Stoffe unabhängig und desgleichen die Gibbssche Phasenregel und das van't Hoffsche Prinzip vom beweglichen Gleichgewicht; wenn wie in der Lehre der Massenwirkung die verschiedene chemische Beschaffenheit der Stoffe von Einfluß ist, wird dieselbe sehr geschickt in eine Konstante verwiesen, über die sich nichts weiter aussagen läßt.

Für Vorgänge einfacher Art, die besonders in der anorganischen Chemie eine wesentliche Rolle spielen, kann man bis zu einem gewissen Grade die Qualitäten durch Quantitäten ausdrücken. Bei der Salzbildung und den Reaktionen, welche damit verwandt sind, hat die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation wesentliche Anhaltspunkte dafür geliefert; daher hat die neuere allgemeine Chemie besonders auf diesem Gebiete ihre Erfolge gefeiert. In der

organischen Chemie liegen jedoch die Verhältnisse wesentlich anders; auch hier kommen zwar Vorgänge vor, die der Salzbildung entsprechen, und haben daher in diesen Fällen die Theorien der chemischen Mechanik ihre Anwendung finden können. Esterbildung und Verseifung und alle die anderen Vorgänge, welche damit vergleichbar sind, lassen sich ebenso wie die entsprechenden anorganischen Probleme theoretisch beherrschen. Ihre Anzahl ist jedoch verhältnismäßig gering, da die Kohlenstoffverbindungen eine große Menge verschiedener Typen aufweisen, welche mit Säuren und Basen nichts gemein haben. Es ist daher leicht begreiflich, daß die organische Chemie noch fast vollständig von dem experimentellen Empirismus beherrscht wird und es nicht leicht zu übersehen ist, wann und wie derselbe wird überwunden werden.

Das ungeheure Gebiet wäre nicht zu bewältigen gewesen und hätte auch nicht eine so maßlose, üppige Entfaltung gehabt, wenn nicht andere leitende Gedanken die Führerschaft übernommen hätten. Allein, und das ist bezeichnend für die Entwicklungsperiode, in der sich die organische Chemie befindet, es hat sich dabei wesentlich um die Ausbildung der Systematik gehandelt. Die Valenzlehre, welche bei den anderen Elementen keinen wesentlichen Nutzen für die Systematik ihrer Derivate geliefert hat und deren Unzulänglichkeit besonders in letzterer Zeit aus Werners Theorie der Koordinationszahlen hervorgeht, hat bei den Kohlenstoffverbindungen einen durchschlagenden Erfolg gehabt. Es hat sich aus den Kekuléschen Vorstellungen über die Vierwertigkeit und die Verkettung der Kohlenstoffatome die sogenannte Strukturlehre entwickelt, welche alle Derivate, die dieses eigenartige Element mit wenigen anderen zu liefern vermag, vorherzusagen und in ein wohlgeordnetes System unterzubringen erlaubt. Hinzugekommen ist eigentlich nur eine einzige neue Vorstellung, welche in nuce schon in Kekulés Annahme enthalten war, daß man sich nämlich das vierwertige Kohlenstoffatom nicht als ebenes Gebilde zu denken hat, sondern daß seine vier Valenzen in gleichwertiger Weise im Raume verteilt liegen. Diesen Gedanken haben unabhängig Le Bell nnd van't Hoff gleichzeitig weiter entwickelt; es ist daraus die Lehre vom tetraedrischen Kohlenstoffatom und die sogenannte Stereochemie hervorgegangen, welche über die Schwierigkeiten, die Isomere gleicher Konstitution geboten, hinweggeholfen hat.

Ich will hier nicht näher untersuchen, ob diese Auffassung, welche die Grundlage des ganzen Systems der

organischen Chemie bildet und die Entwicklung der Wissenschaft wie kaum eine andere gefördert hat, als beständige oder als Übergangsform zu betrachten ist. Die Geschichte der organischen Chemie durfte allerdings sehr für das letztere sprechen. Es stellen die Theorien, die ich in wenigen Worten zusammengefaßt habe, die Arbeit einer langsamen Entwicklung dar, die mehr als ein halbes Jahrhundert gedauert hat. Wie die Tatsachen zunahmen und mit dem vorhandenen theoretischen Gerüste nicht mehr verträglich waren, wurde das letztere nach und nach um- und ausgebildet. Gegenwärtig kann das aus tetraedrischen Bausteinen aufgeführte Gebäude das vorhandene experimentelle Material bequem fassen und kann nach demselben Stile und mit demselben Stoff nach Bedarf weiter ausgedehnt werden. Ob ein Umbau nötig sein wird, muß die Zukunft lehren, die kleinen Risse, die sich jetzt schon bemerkbar machen, scheinen mir für die Festigkeit des Gebäudes noch unbedenklich. Nicht die Festigkeit des Hauses, um bei demselben Bilde zu verbleiben, läßt zu wünschen übrig, sondern die inneren Einrichtungen sind es, die im Vergleiche mit dem Hause der physikalischen Chemie noch zurückstehen: bei der organischen Chemie handelt es sich fast ausschließlich noch um Handbetrieb.

Wie ich schon früher angedeutet, liegen die großen Vorteile der Strukturlehre in der Systematik der Kohlenstoffverbindungen; das ist freilich nicht wenig, denn die erste wissenschaftliche Tat auf jedem Gebiete besteht in der Sichtung des vorhandenen Materials, das ungeordnet keinen Nutzen gewährt. Wenn man an einer organischen Verbindung aussagen kann, wie die einzelnen Atome zu einander gelagert sind, dann und erst dann ist die Aufgabe gelöst und bekommt der Körper seine wohl gesicherte Stellung im System. Diese Aufgabe ist mitunter nicht leicht und kann jahrelanges Mühen der besten Forscher erfordern. In der Regel geht die Analyse voran: die Verbindung wird, wie wir sagen, abgebaut, und zwar so lange, als man zu Stoffen bekannter Konstitution gelangt, zu welchen der ursprüngliche Körper in bestimmter Beziehung steht. Vollständig erledigt ist jedoch die Sache nur dann, wenn auch der umgekehrte Vorgang gelingt: der Aufbau, die Synthese, wie man sagt, aus Stoffen von bekannter Struktur. So ist, um ein Beispiel aus den letzten Jahren anzuführen, die Konstitution eines relativ einfachen Körpers, des Kampfers, trotz langjähriger Arbeit unsicher geblieben, bis es Komppa auf Grund früherer Arbeiten gelang, ihn künstlich darzustellen. Darin liegt hauptsächlich die Wichtigkeit der

organischen Synthese, eine andere Bedeutung kommt ihr in der Regel nicht zu.

Eine Strukturformel sagt aber dem geübten Organiker noch viel mehr aus als die Lage des betreffenden Stoffes im System, er kann daraus bis zu einem gewissen Grade dessen chemisches Verhalten herauslesen. Wenn man aber die Sache näher betrachtet, findet man, daß es nicht der Geist der Formel ist, der hervortritt, sondern des Chemikers eigener Geist, der sich darin bespiegelt. Im Grunde kann die Formel nicht mehr geben, als man hineingelegt hat. Aus bloßer Erfahrung weiß man, wie gewisse Verbindungen, gewisse Atomgruppierungen sich chemisch verhalten, und nach Analogieschlüssen wird weiter gefolgert, was in einem gegebenen, noch unbekannten Falle zu erwarten steht. Dabei ist es klar, daß man den Nagel nicht immer auf den Kopf trifft und man mancher Überraschung entgegengehen kann. Ich will das an einigen Beispielen näher erläutern.

Einen ihrer größten Erfolge hat die Strukturlehre bei den sogenannten aromatischen Verbindungen gehabt. Es war im Anfang der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eine Anzahl von Körpern bekannt, die zum Teil zu den Riechstoffen gehören und daher der Gruppe den Namen gaben. Alle diese Körper, so fand man, stehen zu einem Kohlenwasserstoff in Beziehung, den einst Faraday in dem komprimierten Leuchtgas entdeckt und den man später wegen seines Zusammenhanges mit der Benzoësäure Benzol genannt hatte. Nun besitzen alle diese Benzolderivate gewisse Merkmale in ihrem chemischen Verhalten, wodurch sie von anderen Kohlenstoffverbindungen, die man Fettkörper nennt, ziemlich abweichen. Da hatte im Jahre 1865 Kekulé den folgenschweren, genialen Gedanken, für das Benzol eine Formel anzunehmen, die sich von allen anderen damals bekannten dadurch unterschied, daß die Kohlenstoffatome zu einem geschlossenen Ringe verkettet sind. Die sechs vierwertigen Kohlenstoffatome sind abwechselnd durch je eine und durch je zwei Valenzen aneinandergebunden. Der Erfolg dieser Auffassung ist ein durchschlagender gewesen, denn es haben sich alle die besonderen Isomerien, welche die Benzolderivate zeigen, ohne weiteres daraus ableiten lassen. Das ist aber nur Systematik. Als man jedoch weiter zu gehen versuchte und verlangte, das chemische Verhalten dieser Stoffe mit der Benzolformel in Einklang zu bringen, da ist man auf große Schwierigkeiten gestoßen. Das Benzol sowie einige seiner Derivate gehören zu den beständigsten Körpern der organischen Chemie und leisten namentlich Oxydationsmitteln großen Widerstand, während man im

allgemeinen sagen kann, daß die „Doppelbindung“ genau das gegenteilige Verhalten mit sich bringt. Damit war aber das seltsame Verhalten des Benzolrings nicht erschöpft, weitere Überraschungen standen noch bevor. Die mustergültigen Untersuchungen Adolf v. Baeyers und seiner Schüler haben ergeben, daß es genügt, eine einzige der drei Doppelbindungen im Benzol zu lösen, um den Charakter des Körpers völlig umzugestalten und es jenem der sonstigen ungesättigten, nicht zyklischen Kohlenstoffverbindungen gleich zu machen. Nur drei miteinander, wie man sagt, konjugierte Doppelbindungen bedingen die besondere Beständigkeit; ob ein Körper eine offene oder eine ringartig geschlossene Kette von Kohlenstoffatomen enthält, ist für dessen chemisches Verhalten ohne Belang. Um diesen Verhältnissen gerecht zu werden, hat man an der Benzolformel in allerlei Weise gekünstelt, ohne jedoch zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen. Das Verlangen nach Übereinstimmung ist ein so großes gewesen, daß man jetzt noch klagen hört, die Frage nach der Konstitution des Benzols sei eine noch offene, da es keine Benzolformel gibt, die dessen chemischem Verhalten gerecht wird. Ich meine, die Kekulésche Benzolformel ist so fest begründet, wie es die Strukturlehre überhaupt zuläßt: von keiner Formel kann man jedoch verlangen, daß sie vom chemischen Verhalten der Körper völlige Rechenschaft gibt.

Es sei mir gestattet, noch ein Beispiel aus meiner eigenen Erfahrung hinzuzufügen. Vor ungefähr 27 Jahren, als ich hier im chemischen Institut an der Währingerstraße unter der Leitung meiner leider so früh verblichenen Lehrer Barth und Weidel die jungen Kräfte an der Lösung chemischer Probleme übte, wurde mir von letzterem die Untersuchung der nichtbasischen Bestandteile des sogenannten animalischen Teers anvertraut. Wie ich nun mich an die Arbeit machte, um das Verhalten des darin enthaltenen Pyrrols zu studieren, und den argen Enttäuschungen entgegenging, die immer das Betreten eines neuen Gebietes begleiten, da wollte der glückliche Zufall, daß ich in einer Nacht davon träumte, es habe das Pyrrol das Verhalten der Phenole. Aus der Formel hätte dies niemand vorhersagen können, der Traum hat sich hingegen in durchschlagender Weise bewährt, und das wenige, was ich auf diesem Gebiete geleistet, ist eine Folge jener glücklichen Eingabe gewesen. Ähnliche Erfahrungen hat einige Jahre später Viktor Meyer an dem von ihm entdeckten Thiophen gemacht. Auch hier hätte keiner voraussehen können, daß der schwefelhaltige Körper eine bis zum Verwechseln gesteigerte Ähnlichkeit mit dem Benzol zeigen würde.

Es wäre also Aufgabe der theoretischen Chemie, sichere Anhaltspunkte für den Zusammenhang zwischen Formel und Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen zu liefern. Davon ist man aber, wie aus dem Gesagten hervorgeht, noch weit entfernt. Man darf selbstverständlich nicht glauben, daß es an Versuchen gefehlt habe, dieser so fundamentalen Frage näher zu treten. An Regeln und Sätzen über den Zusammenhang der Konstitution und der physikalischen Eigenschaften der Stoffe mangelt es nicht. Es haben sich zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Dichte, den Schmelz- und Siedepunkten, dem Brechungs- und Dispersionsvermögen, den Verbrennungswärmen organischer Körper und deren Konstitution in großer Zahl ergeben; die Mischbarkeit im kristallisierten Zustande gehört auch hieher und vor allem die schon erwähnte Regel von dem asymmetrischen Kohlenstoff bei optisch aktiven Stoffen. In allen Kapiteln der physikalischen Chemie findet man derartige Regeln über diese sogenannten konstitutiven Eigenschaften, aus denen jedoch nur das eine mit Sicherheit hervorgeht, daß die wirklichen Gesetze, die hier sicher obwalten, noch unbekannt sind.

Wilhelm Ostwald, der geniale Verfechter einer hypothesenfreien Auffassung unserer Wissenschaft, dessen Werke die Entwicklung der modernen Chemie nicht wenig gefördert haben, sagt in einem neulich erschienenen, höchst anziehend geschriebenen Buche, als erstrebenswertes Ziel der organischen Chemie sei die Darstellung der Eigenschaften der Stoffe als Funktionen ihrer Zusammensetzung und ihres Energieinhaltes zu betrachten. Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, daß auch die Chemie des Kohlenstoffes trotz ihrer erschreckenden Mannigfaltigkeit einer solchen Zukunft entgegengehen wird. Ich glaube zwar nicht, daß man sobald die atomistisch-molekulare Darstellung des tatsächlichen Inhalts unserer Wissenschaft wird entbehren können; sie entspricht, wie es scheint, zu sehr der Veranlagung unseres Vorstellungsvermögens. Es hat im Gegenteil den Anschein, als ob die atomistische Hypothese einer weiteren Entwicklung entgegengehe, die diesmal von der Physik ihren Antrieb erhalten hat. Vor ungefähr einem Vierteljahrhundert sah man noch als Endziel aller chemischen Betrachtung die Mechanik der Atome, und zwar im Sinne einer zum Mikrokosmus gewordenen astronomischen Mechanik. Diese Auffassung ist jetzt altmodisch geworden, und dürften Vorstellungen, die der Elektronentheorie entlehnt sind, an ihre Stelle treten. Man darf aber nicht verkennen, daß außer den mechanisch-atomistischen Theorien

die thermodynamischen oder, allgemeiner gesagt, energetischen Lehren auch in den Gebieten der speziellen Chemie ihre Anwendung finden müssen. Ich habe schon bei anderer Gelegenheit*) den Gedanken öffentlich ausgesprochen, daß beide Methoden, die thermodynamische wie die kinetische, nebeneinander die Entwicklung der physikalischen Wissenschaften im gleichen Maße fördern können, und freue mich, daß ein berühmter Physiker, H. A. Lorentz, neulich in einem Vortrage dieselbe Auffassung entwickelt hat.

Die organische Chemie in ihrer gegenwärtigen Ausbildung ist von alledem noch weit entfernt. Die reinen Theoretiker, die sich auf den wolkenlosen Höhen des chemischen Olymps frei bewegen, stehen mit der dunstigen Atmosphäre unserer Laboratorien in keiner Fühlung. So kann man es den heutigen Organikern nicht übel nehmen, wenn sie ihre eigenen Wege gehen. Nur werden sie bemüht sein, bei ihren Problemen so weit und so viel als möglich die Methoden der physikalischen Chemie mitzubenützen; dadurch wird der vorher bedauerte „Handbetrieb" ihrer inneren Einrichtungen durch einen zeitgemäßeren ersetzt werden können. Davon sind in der letzten Zeit auch mehrere Anzeichen vorhanden. So z. B. ist die Struktur der Diazoverbindungen, der Pseudosäuren etc. durch Anwendung chemisch-physikalischer Methoden und Betrachtungen gelöst worden. Überhaupt wird die Bedeutung derselben zur Lösung von Fragen, die mit der Tautomerie zusammenhängen, immer mehr hervortreten.

Für die weitere Entwicklung der organischen Chemie wäre aber der Fortschritt ohne Belastung sehr erwünscht. Hoffentlich wird man nicht als erstrebenswertes Ziel betrachten, möglichst bald zu den vorhandenen hunderttausend Individuen, welche dieselbe jetzt ungefähr zählt, eine gleiche Einwohnerschaft hinzuzufügen. Die Überbevölkerung schadet immer, namentlich wenn, wie in diesem Falle, die Auswanderung unmöglich ist. Erstrebenswert wäre dagegen, wenn die organische Chemie sich weniger der Fläche als der Tiefe nach entwickle. Dieses ist eine ihrer wichtigsten Aufgaben für die nächste Zukunft.

Die organische Chemie hat aber von jeher eine weitere Aufgabe gehabt, die ihr den Namen gegeben; sie ist die Chemie der organisierten Welt, die sich der Hauptsache nach aus Kohlenstoffverbindungen aufbaut. Zu bestimmen, welche Stoffe es sind, die Pflanzen und Tiere zu-

*) I problemi chimici del nuovo secolo. Akademische Inaugurationsrede. 1903. II. Auflage. Bologna, Zanichelli.

sammensetzen, wie diese Stoffe werden, und was aus ihnen wird, hat die Chemie stets als eines ihrer wichtigsten Probleme betrachtet; nur ist man dabei zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenem Eifer zu Werke gegangen. Zu Anfang des verflossenen Jahrhunderts schien die Lösung derselben recht wenig Erfolg zu versprechen, da man die organischen Substanzen nicht künstlich nachmachen konnte. Als man aber über die ersten Schwierigkeiten hinwegkam, erkannte man bald, daß in dieser Richtung die organische Chemie sich keine Grenze vorzusetzen braucht.

Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
Das wagen wir verständig zu probieren,
Und was sie sonst organisieren ließ,
Das lassen wir kristallisieren,

sagt der Famulus Wagner, und wer weiß, was den künftigen Jüngern für eine Art „Homunculus" bevorsteht.

Es scheint mir, daß die organische Chemie bei ihrer jetzigen Entwicklungstufe mit großem Erfolg an die Lösung biologischer Probleme gehen kann. Es ist eine immer wiederkehrende Erscheinung in der Geschichte der Wissenschaft, daß die höher entwickelten Disziplinen auf zurückstehende verwandte Gebiete befruchtend wirken. Die Physik hat wiederholt diesen Einfluß auf die Chemie geübt, und gerade in unserer Zeit ist der schon anfangs erwähnte Aufschwung der allgemeinen Chemie durch Übertragung physikalischer Betrachtungen und Methoden erzielt worden. Es entstehen die Grenzgebiete behandelnden Übergangswissenschaften, welche diesen Aufschwung vermitteln. So lange nun die organische Chemie an ihrem eigenen Hause noch zu bauen hatte, konnten Probleme, die sich außerhalb davon befanden, nur flüchtig und gelegentlich berührt werden. Jetzt aber, und damit will nicht gemeint sein, daß rein chemische Probleme vernachlässigt werden sollen, sieht es so aus, als ob die organische Chemie auf biologischem Gebiete mehr leisten könne als auf ihrem eigenen.

Die physiologische Chemie, und sie ist eben eine der vorerwähnten Grenzwissenschaften, hat auch wirklich in der Gegenwart einen mächtigen Antrieb erhalten. Es ist jedoch nicht meine Absicht, hier auf die allgemeine Besprechung des Errungenen und zu Erringenden auf diesem weiten Gebiete einzugehen, ich will vielmehr bloß einige Fragen, die zum Teil mit meinem eigenen Arbeitsfeld in Beziehung stehen, kurz berühren.

Die Errungenschaften der organischen Chemie auf biologischem Gebiete bestehen zunächst in der künstlichen

Nachbildung der natürlich vorkommenden Stoffe. Dadurch leistet sie aber der physiologischen Chemie und der Biologie im allgemeinen einen großen Dienst. Denn mit der Erkenntnis der chemischen Konstitution der Stoffe, welche die lebenden Organismen aufbauen und verbrauchen, wird dem Physiologen die Möglichkeit geboten, diese Körper sicher zu erkennen, und ihm die Aufgabe erleichtert, die Bedeutung derselben in dem Spiel der Lebensfunktionen festzustellen.

Es drängt sich dabei aber sofort die wichtige Frage auf, inwieweit die künstlichen Prozesse der organischen Chemie den natürlichen Vorgängen im Tier- und Pflanzenleib entsprechen. Dabei sind es vorzüglich die sogenannten Assimilationsvorgänge in den Pflanzen, welche im hohen Grade unsere Aufmerksamkeit beanspruchen müssen. Denn wenn auch die künstlichen Grenzen zwischen Pflanzen- und Tierleben längst gefallen und man die chemische Tätigkeit der ersteren nicht mehr jenen der letzteren als absoluter Gegensatz entgegenstellen kann, so finden die aufbauenden Vorgänge doch vorzüglich in den Pflanzen statt. Letztere haben chemische Befähigungen ganz eigener Art und lassen unsere glänzendsten Leistungen als reine Stümperarbeit hinter sich zurück. Aus den wenigen Zehntel pro mille Kohlensäure, welche die Luft ihnen bietet, den kleinen Mengen Salzen, die sie dem Boden entziehen, dem allgegenwärtigen Wasser und dem lieben Himmelslicht vermögen die Pflanzen alle die schönen Stoffe herzustellen, die Menschen und Tiere erfreuen und ernähren und den Chemikern so viel Kopfzerbrechen bereiten. Was würde unsereiner anfangen mit einem auf solcher Weise eingerichteten Laboratorium!

Die Mittel, welche die organische Chemie zur Nachbildung der natürlichen Stoffe verwendet, weichen in der Regel von denen, über welche die Natur verfügt, grundsätzlich ab. Die erstere bedient sich meist höherer Temperaturen und der stärksten chemischen Affinitäten. Die schärfsten Mineralsäuren und Basen, die Halogene, die positivsten Metalle, wie Kalium, Natrium und Magnesium, wasserfreie Metallchloride und Phosphorhalogene sind die alltäglichen Reagentien, die in unseren Laboratorien den Aufbau der organischen Stoffe vermitteln. In keinem solchen schroffen Gegensatz dürften dagegen die Prozesse selbst stehen, welche die künstliche Synthese vollführt, und, wie ich weiter zeigen werde, kann hier der Vergleich zwischen den natürlichen und künstlichen Vorgängen manche vermutliche Übereinstimmung aufdecken.

Es frägt sich daher, welche geheimnisvolle Kräfte es sind, über welche die lebenden Organismen verfügen, um auf scheinbar so einfachem Wege die großartigsten Resultate zu erhalten. Eine besondere „Lebenskraft" braucht, wie einst, nicht mehr angenommen zu werden. Man kann behaupten, daß der wesentliche Unterschied zwischen der Laboratoriumsarbeit und den natürlichen Vorgängen in der Auswahl der Katalysatoren liegt. Unter diesem Namen begreift man solche Körper, die auf chemische Prozesse beschleunigend (oder auch hemmend) wirken, ohne an denselben einen bleibenden Anteil zu nehmen. So bewirkt z. B. fein verteiltes, aber ebenso gut colloidal gelöstes Platin die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff, ohne dabei irgend eine Veränderung zu erleiden; in ähnlicher Weise vermittelt die sogenannte Zymase, welche Buchner aus dem Preßsaft der Hefe darzustellen gelehrt hat, den Zerfall des Traubenzuckers in Kohlensäure und Alkohol. Ein Beispiel aus der anorganischen Großindustrie kann hier die Wichtigkeit der Frage nach der Auswahl des Katalysators besonders beleuchten. Bis vor kurzem wurde bei der Fabrikation der Schwefelsäure die Oxydation des schwefeligen Gases mit dem Luftsauerstoff durch die Salpetersäure oder besser deren Zersetzungsprodukte vermittelt, dazu waren aber weitläufige Apparate, die sogenannten Bleikammern, nötig. Jetzt hat man gelernt, denselben Zweck viel besser und einfacher durch Anwendung von feinverteiltem Platin zu erreichen.

In einem ungleich grelleren Verhältnis stehen nun die Katalysatoren der Laboratoriumsarbeit zu jenen der organisierten Naturwelt. Diese letzteren sind organische Stoffe noch völlig unbekannter Konstitution und werden Fermente oder Enzyme genannt. Die Erforschung derselben hat in der letzten Zeit bei ihrer Wichtigkeit sehr zugenommen; zu den allbekannten Fermenten des tierischen Verdauungsapparates, des Speichels, der Magen- und Darmdrüsen, zu den Fermenten, welche die Alkohol-, Essig-, Milch- und Buttersäuregärung bewirken, dem Invertin und der Diastase, sind viele andere derartige Stoffe hinzugekommen, welche die verschiedenen chemischen Prozesse organischer Art beschleunigen und bewirken, und es sieht beinahe so aus, als ob zu jedem einzelnen Vorgang ein besonderes Ferment gehöre. Dabei ist es durch Buchners folgenschwere Entdeckung sehr wahrscheinlich geworden, daß der früher als wesentlich gehaltene Gegensatz zwischen organisierten Fermenten und strukturlosen Enzymen der Grundlage entbehrt, insoferne als auch nach Abtötung der

entsprechenden Zellen die Gärwirkung erhalten bleibt. Die organisierten Fermente der Hefe sowie der Essig- und Milchsäuregärung enthalten lösliche oder unlösliche Enzyme, welche das Leben des Protoplasmas zu überdauern vermögen. So ist die alte Liebigsche chemische Theorie der Gärung wieder in ihre Rechte getreten und ist die Grenze der unreduzierbaren Lebensfunktionen um ein gutes Stück vorwärts geschoben worden. Die Enzyme selbst haben noch eine Art Vitalität, die ausgelöscht werden kann, und zwar, was sehr zum Nachdenken anregt, zum Teil durch solche „Gifte", die auch das kolloidale Platin wirkungslos machen. Sie können ferner oft beiderlei Verrichtungen ausüben und nicht bloß zum Zerfall, sondern auch zum Aufbau anregen. So läßt z. B. die Maltase aus Glucose die Maltosen hervorgehen und vermittelt die Lipase die Ätherifizierung. Es scheint hier ein allgemeines Gesetz zu obwalten, wonach bei umkehrbaren Prozessen der Katalysator nach beiden Richtungen beschleunigend wirken und zu einem Gleichgewichte führen kann.

Bei den grünen Gewächsen kommen aber zu den besagten Katalysatoren noch andere Bildungselemente von grundlegender Bedeutung hinzu: die Tätigkeit des Chlorophylls und der Einfluß des Lichtes, welche miteinander enge verknüpft sind.

Die Natur verfügt über zwei wundersame Pigmente, welche das Leben der höheren Organismen bedingen: den grünen Farbstoff, das Chlorophyll der Pflanzen-, und den roten Blutfarbstoff, das Haemoglobin der Tierwelt. Die nähere chemische Beschaffenheit dieser beiden Stoffe ist noch unbekannt, doch haben die Untersuchungen der letzten Zeit eine seltsame Verwandtschaft zwischen beiden erkannt. Aus dem Haemoglobin läßt sich das Haematin erhalten, das, von seinem Eisengehalt befreit, zum Haematoporphyrin wird. Andererseits liefert das Chlorophyll durch tiefgehende Spaltung einen einfacher zusammengesetzten Körper, das Phylloporphyrin. Nun sind die beiden Substanzen, das Haemato- und das Phylloporphyrin, nahe verwandte Stoffe, die zu dem Pyrrol in einfacher Beziehung stehen. Trotz dieser Verwandtschaft üben die besagten Pigmente entgegengesetzte physiologische Funktionen aus. Der Blutfarbstoff vermittelt, gleichsam wie ein Ferment, die oxydativen Prozesse im tierischen Organismus, in dem er als Sauerstoffüberträger wirkt und die langsame Verbrennung daselbst ermöglicht. Seine Funktion ist also eine abbauende. Im Gegensatze dazu steht die synthetisierende Funktion des Chlorophylls, welche den Aufbau der Stärke aus Kohlen-

säure veranlaßt. Die besagten Eigenschaften des Haemoglobin sind mit Recht auf seinen Eisengehalt zurückzuführen; doch woher können denn die gegenteiligen Eigenschaften des Chlorophylls herstammen? Auf diese wichtige Frage hat neulich eine sehr bemerkenswerte Beobachtung Willstätters zu antworten erlaubt; er hat nämlich den Nachweis geführt, daß das Chlorophyll magnesiumhaltig ist. Nun erscheint die Annahme Willstätters sehr wahrscheinlich, daß das Vermögen des Blattgrüns, synthetische Wirkungen auszuüben, auf die Gegenwart dieses Metalls zurückzuführen sei. Finden doch organische Magnesiumverbindungen seit einigen Jahren vielfache Anwendung im Laboratorium zum künstlichen Aufbau organischer Stoffe.

Wir wollen nun den Einfluß würdigen, welchen das Licht bei den Assimilationsvorgängen in den Pflanzen ausübt. Das Licht ist für die Pflanze die Energiequelle; sie allein vermögen die Sonnenenergie, allerdings in einem verhältnismäßig sehr geringen Anteil, aufzufangen und gleich einem Akkumulator als chemische Energie anzusammeln. Für den Haushalt der Natur ist dies von der allerhöchsten Bedeutung, denn die so aufgespeicherte Energie ist frei und bereit, zur Arbeitsleistung von den Tieren aufgenommen und verbraucht zu werden. Mit dem Kreislauf der Stoffe gehen die Wandlungen der Energie Hand in Hand. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes erscheint es geboten, bei demselben etwas länger zu verweilen. Chemische Wirkungen des Lichtes finden auch im gewöhnlichen Leben reiche Anwendung, allein nicht als Energiequelle, sondern hauptsächlich um das Veränderliche unseres Daseins im Bilde festzuhalten; in dieser Richtung ist der chemische Lichtprozeß außerordentlich verfeinert und vervollkommnet worden. Theoretisch läßt sich jedoch die Photochemie, welche hier in Wien in meinem verehrten Studienkollegen und Freund, Prof. Eder, einen hervorragenden Vertreter hat, noch nicht vollständig beherrschen, und selbst der so vielfach studierte photographische Prozeß ist noch nicht völlig klargelegt.

Die strahlende Lichtenergie, welche mit der elektrischen im sicheren Zusammenhange steht, übt chemische Wirkungen nach einem sehr einfachen Gesetze aus, welches schon von Bunsen und Roscoe experimentell festgestellt wurde, und das die neueren Untersuchungen im vollen Maße bestätigt haben. Die chemische Wirkung ist in gleichen Zeiten der Lichtintensität proportional, was genauer ausgedrückt besagen will, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sich nach demselben Maße ändert. Dabei kann das Licht zersetzend

wirken, wie bei dem photographischen Prozeß und bei der Jodwasserstoffsäure, oder die Synthese vermitteln, wie beim Chlorknallgas und den Assimilationsvorgängen in der Pflanze. In allen Fällen erhöhen die chemisch absorbierten Strahlen in ähnlicher Weise wie die Wärme die thermometrische Temperatur, das, was man als Lichttemperatur bezeichnen könnte und sich vorderhand noch nicht genauer definieren läßt; bei allen Vorgängen scheint dieselbe einen gewissen Grad erreichen zu müssen, damit die chemische Umsetzung erfolgen kann. Je nach der Art des Vorganges wird weiter die strahlende Energie in chemische verwandelt oder wirkt das Licht nur als Katalysator. Obwohl man gewohnt ist, die brechbareren Strahlen als die chemisch wirksamen zu bezeichnen, können alle Wellenlängen aktinisch sein, und läßt sich im allgemeinen aussagen, daß je nach der Art des Vorganges verschiedene Lichtwellen, vielleicht durch eine Art Resonanz, chemisch absorbiert werden und daher zur Wirkung gelangen. Es hat sich neulich gezeigt, daß das Licht auch hemmend wirken kann, und so werden gewisse Oxydationen durch rotes Licht beschleunigt, durch violettes dagegen verzögert.

Wie in allen Kapiteln der physikalischen Chemie, so reichen auch hier die theoretischen Erwägungen noch lange nicht aus, die qualitativen Vorgänge vorherzusagen, nur der direkte Versuch kann darüber Aufschluß geben. Deshalb hat man vielfach untersucht, welche Prozesse von den Lichtstrahlen besonders angeregt werden, und haben diese Versuche, welche begreiflicherweise für die Beurteilung der chemischen Vorgänge in der Pflanze von Wichtigkeit sind, schon manches bemerkenswerte Resultat gezeitigt. Ich werde mich hier auf die Veränderungen der organischen Stoffe, welche uns in der letzten Zeit besonders beschäftigt haben, natürlicherweise beschränken. — Zunächst vermittelt das Licht bei passend gewählten Stoffpaaren sehr leicht gleichzeitige Oxydationen und Reduktionen, wobei der eine Stoff sich oxydiert, der andere hingegen die gegenteilige Umwandlung erleidet. Solche Lichtreaktionen treten besonders zwischen Alkoholen und solchen Körpern ein, welche die Carbonylgruppe enthalten, wie Ketone, Aldehyde und Chinone; sie beruhen auf einfacher Wasserstoffübertragung. Eine ähnliche Wirkung vermögen in gewissen Fällen auch Aldehyde auszuüben, die zu wirklichen Synthesen führt, da der Aldehyd sich an den Stoffen, welche den Wasserstoff aufnehmen, anlagert. Ferner können andere verwickeltere Reduktionen stattfinden: Alkohole führen Nitroverbindungen. wie Nitrobenzol, in ihre sukzessiven Hydroderivate über, die

ihrerseits andere Umlagerungen erleiden können. In ähnlicher Weise können aromatische Aldehyde auf Nitroverbindungen einwirken und sehr komplizierte Prozesse veranlassen. In einigen besonders günstigen Fällen erfolgen derartige entgegengesetzte Vorgänge an einem und demselben Stoff. Der o-Nitrobenzaldehyd verwandelt sich im Licht in o-Nitrosobenzoësäure, und findet die Umlagerung mit einer solchen Geschwindigkeit statt, die fast jener des gewöhnlichen photographischen Prozesses an die Seite zu stellen ist. Die anderen Vorgänge sind in der Regel viel langsamer und erfordern zu ihrem erschöpfenden Studium eine Expositionsdauer, die oft nach Wochen und Monaten bemessen wird. — Eine andere Gruppe von Erscheinungen, welche durch das Licht stark beeinflußt wird, betrifft die sogenannten Autooxydationen, d. h. die direkte Oxydation durch den freien oder Luftsauerstoff; dabei entstehen meist Peroxyde, die verschieden sich weiter verändern können. Wie Engler mit Recht hervorhebt, haben diese Vorgänge für die Beurteilung der chemischen Umsetzungen im Tier- und Pflanzenleib eine große Tragweite. — Vom Lichte werden ferner solche Umwandlungen begünstigt, die man Polymerisationen nennt. Von besonderem Interesse ist hier z. B. der Übergang von Anthrazen in Dianthrazen, welcher, vom Lichte hervorgerufen, im Dunklen wieder zurückgeht und sich messend verfolgen läßt. Aldehyde, wie Benzaldehyd, erleiden sehr leicht solche Veränderungen, die zur Bildung hochmolekularer Produkte führen. Auch die Kondensation der Propargylsäure zur Trimesinsäure gehört hieher. — Eine andere Gruppe von Erscheinungen bezieht sich auf solche Umlagerungen, wobei die Stoffe nur räumlich ihre Konstitution ändern. Das Licht läßt z. B. die Maleïn- in Fumarsäure übergehen; es haben sich ferner solche Transpositionen nicht nur an reine Kohlenstoffisomere, sondern auch an Stickstoffisomere, wie Oxime und Diazoverbindungen, beobachten lassen. — Daß auch Abspaltungen durch das Licht hervorgerufen werden, läßt sich nach dem früher Gesagten voraussehen. Organische Säuren geben unter gewissen Bedingungen leicht Kohlensäure ab, und lassen sich auf diese Reaktionen messende Versuche gründen. Auch die Hydrolyse, die Aufspaltung unter Wasseraufnahme, hat in letzterer Zeit auffallende Resultate ergeben. Das Azeton wird durch das Licht in Essigsäure und Sumpfgas zerlegt. Namentlich bemerkenswert ist, daß gewisse zyklische Verbindungen, soweit sie dem Azeton entsprechen, eine ähnliche Aufspaltung erleiden, wobei aber kein Zerfall in mehrere Körper statt hat. So hydrotisiert sich, um ein noch nicht

veröffentlichtes Beispiel anzuführen, das wegen seiner Durchsichtigkeit lehrreich ist, das Zyklohexanon zur normalen Capronsäure. Wer weiß, ob nicht in den Pflanzen unter noch unbekannten Umständen auch die gegenteiligen Vorgänge möglich sind und beim Aufbau der organischen Stoffe mitwirken.

Diese wären also, hochverehrte Anwesende, die Mittel, über welche die Pflanze, so weit wir bis jetzt beurteilen können, verfügt, um ihre so großartige synthetische Tätigkeit zu entfalten. Chlorophyllhaltige und chlorophyllfreie Enzyme, die durch die Energie des Lichtes betätigt werden. Wir hätten diese Mittel in unserer Hand, nur handelt es sich, das dazugehörige geistige Band herauszufinden. Wie leicht zu begreifen, beginnen aber hier die großen Schwierigkeiten.

Zunächst fällt es auf, wenn man die künstliche Laboratoriumsarbeit mit den natürlichen Vorgängen vergleicht, wie wenig Formen dabei ins Spiel treten; es sind nur relativ wenige Substanzen, fast immer die gleichen Atomgruppen, welche man in den natürlichen Stoffen wiederfindet. Dies wäre aber für uns ein Vorsprung, allein es ergibt sich, daß die einfachen Verbindungen, die wir leider fast ausschließlich behandeln und beherrschen können, für die Lebensfunktionen die unwesentlichen sind. Als Substrat für das organische Leben sind die allerkompliziertesten Substanzen erforderlich. Wenn man von den minder wichtigen Fettkörpern absieht, findet man, daß die Lebensäußerungen in allererster Linie auf chemische Umwandlungen der hoch zusammengesetzten Zuckerarten (Kohlenhydrate) und der Eiweißkörper beruhen. Die Natur liebt ferner nicht, monolithische Objekte aufzuführen, ihr paßt nur der Ziegelbau; fast immer begegnet man ferner neben den großen Komplexen die dazugehörigen Enzyme, welche je nach Bedarf die Abspaltung oder den Wiederaufbau der Verbindung vermitteln. Uns gelingt leicht die erstere, zum letzteren sind wir meistens noch unfähig.

Um die chemischen Vorgänge in den Pflanzen zu begreifen, kommt in erster Linie die Frage in Betracht, wie denn die Kohlensäure der Luft zum Aufbau aller organischen Stoffe verwertet wird. Seit der Saussuréschen Entdeckung hat diese Frage begreiflicherweise Chemiker und Physiologen stets beschäftigt, doch kann dieselbe noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden. Es wird nach einem Vorschlage Baeyers allgemein angenommen, daß der erste Schritt in dieser Hinsicht in der Reduktion der Kohlensäure zum Formaldehyd bestehe. Man hat daher viel-

fach versucht, einerseits diesen Prozeß künstlich zu verwirklichen, andererseits den Formaldehyd in grünen Pflanzenteilen (Blättern) nachzuweisen. Unter den vielen Forschern, welche sich mit der ersten Seite des Problems beschäftigt haben, will ich Prof. Lieben nennen, der durch Reduktion der Kohlensäure zur Ameisensäure gelangt ist; vor kurzem hat Walther Löb mittels der stillen elektrischen Entladung die Kohlensäure in Gegenwart von Wasserdampf in Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd überzuführen vermocht. — In lebenden grünen Pflanzenteilen konnte dagegen Formaldehyd nicht nachgewiesen werden. Allerdings darf nicht verkannt werden, daß dieser leichtveränderliche Stoff im Augenblick seines Entstehens fernere Umwandlungen erleiden und sich deshalb dem direkten Nachweis entziehen kann. Nach den neuesten Beobachtungen von Priestley und Usher, die jedoch noch der Bestätigung bedürfen, wäre die Zerlegung der Kohlensäure in Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd durch das Chlorophyll im Lichte auch außerhalb des Organismus durchzuführen. Wenn man aber von der Baeyerschen Annahme ausgehen darf, bietet die Deutung der weiteren unmittelbaren Vorgänge, welche sich in den Pflanzen mutmaßlich abspielen, keine Schwierigkeiten, denn es steht nichts im Wege anzunehmen, daß, wie im Laboratorium, auch in der Natur aus dem Formaldehyd die einfachen Zuckerarten hervorgehen. Damit sind aber die Ausgangsprodukte für den weiteren Aufbau vieler anderer biologisch wichtiger Stoffe gegeben.

Die oben erwähnten Fettkörper sind chemisch vollständig erledigte Verbindungen; sie stellen die Glyzerinester der fetten Säuren dar. Das Glyzerin kann leicht aus der Glyzerose entstanden gedacht werden, und seine Vereinigung mit den fetten Säuren dürften wohl die lipatischen Fermente besorgen. Wie sind aber die hohen Fettsäuren in der Pflanze gebildet? Haben sie sich der Lieben schen Synthese entsprechend aus den einfachen Gliedern atomenweise aufgebaut? Daß dies nicht wahrscheinlich ist, geht aus der physiologisch wohl begründeten Tatsache hervor, wonach Fett aus Zucker entsteht. Man darf daher vielmehr annehmen, daß durch einen reduzierenden und kondensierenden Vorgang Stearin- und Ölsäure direkt aus den Hexosen herstammen. Aus Ölsäure kann auch künstlich durch energische Eingriffe die Palmitinsäure hervorgehen, und haben wir selbst beobachtet, wie durch einfache Lichtwirkung Abspaltungen erfolgen und aus Laevulinsäure Propionsäure gebildet wird. Man sieht aber schon

aus diesem einfachen Beispiel, wie schwer es wird, der Natur ihre synthetischen Prozesse abzulauschen; an sicheren Beobachtungen fehlt es noch ganz, und lassen sich die Vorgänge nur nach Wahrscheinlichkeiten schätzen.

In vieler Hinsicht noch schlimmer stehen unsere Kenntnisse bezüglich der zusammengesetzten Zuckerarten, der sogenannten Kohlehydrate, wie namentlich Stärke und Zellulose. Die einfachen Zuckerarten hat Emil Fischer in einer Reihe für alle Zeiten denkwürdiger Arbeiten erschöpfend behandelt, und dürften die Wege, denen er bei ihrem Aufbau gefolgt ist, von den natürlichen Vorgängen in den Pflanzen nicht weit abweichen. Ich habe dieselben vorerst kurz angedeutet. Vom Formaldehyd ausgehend führt die Synthese über die Triosen zu den Hexosen. Kürzlich hat jedoch Posternak die wichtige Beobachtung gemacht, daß in Samen, Wurzeln und Knollen ein eigentümlicher Phosphorsäure-Äther enthalten ist, der bei der Hydrolyse Inosit, das zyklische Isomere der Glucose, liefert. Die Sache bedarf noch der weiteren Prüfung, doch drängt sich schon jetzt die Vermutung auf, ob dieser Stoff nicht für die Beurteilung der Rolle, welche die Phosphorsäure bei den pflanzlichen Synthesen spielt, von Bedeutung sei, und ferner, ob nicht genetische Beziehungen zwischen Inosit und Glucose bestehen, auf welche auch unsere früher erwähnten lichtchemischen Beobachtungen hinweisen würden. Die zusammengesetzten Zuckerarten entstehen in der Pflanze sicherlich aus den einfachen, und wird die ätherartige Bindung enzymatisch vermittelt. Solche ätherartige oder anhydrischen Kondensationen vermag leider die heutige organische Chemie am wenigsten zu beherrschen; so läßt sich z. B. ein verhältnismäßig einfacher Vorgang, die Rohrzuckersynthese aus Glucose und Fructose, künstlich noch nicht sicher durchführen. Die Schwierigkeiten, welche die hochmolekularen Kohlenhydrate der Untersuchung widersetzen, erscheinen daher noch fast unüberwindlich. Es kommt hier noch ein ganz besonderer Umstand zur Geltung, dem man stets bei den komplizierten und darum besonders wichtigen Naturstoffen begegnet: es sind letztere keine kristallinische, sondern amorphe oder kolloidale Körper. Der kolloidale, gelatinöse Zustand bedingt ein eigentümliches physikalisches Verhalten, dem gegenüber auch die Mittel der neueren physikalischen Chemie versagen. Es bilden diese Stoffe zwar scheinbare Lösungen, doch haben dieselben mit jenen der kristallinischen Körper nur eine äußere Ähnlichkeit. Die feste Substanz (Gelatine, Stärke, aber auch Metalle, Sulfide usw.)

ist im Wasser nicht gelöst, da Gefrierpunkt, Siedepunkt oder Dampfdruck der Lösung von dem des reinen Lösungsmittels nicht verschieden sind. Es hat sich gezeigt, daß es sich hiebei um feinste Suspensionen handelt, da Siedentopf und Zsigmondy mit ihrem sogenannten Ultramikroskop die einzelnen Teilchen darin sichtbar machen konnten. Durch verschiedene Einflüsse können solche Pseudolösungen zum koagulieren oder gelatinieren gebracht werden, je nach der Wassermenge, die der ausfallende Stoff zu binden vermag. Van Bemmelen hat gezeigt, daß der sich ausscheidende Kolloid eine Art zellulare Struktur besitzen muß, und daß man von einem mizellaren und intermizellaren Imbibitionswasser zu unterscheiden hat. Alle Mittel, die wir kennen, um die Molekulargröße der Körper zu bestimmen, müssen in diesen Fällen versagen, und es sieht so aus, als ob man überhaupt bei diesem Zustand der Materie von Molekülen nicht mehr sprechen kann, in dem der Molekularbegriff selbst verwischt und unbestimmt wird. Die organisierte Welt bedarf also, wie es scheint, zu ihrem Aufbau Stoffe von unscharfer Molekulargröße, welche gleichsam schon als chemische Individuen den Übergang zu dem biologisch geformten Material vermitteln. Der chemischen Behandlung bieten aber diese Körper leider noch den größten Widerstand.

Wir kommen nun zu der Besprechung der biologisch wichtigsten Klasse von Verbindungen, der Eiweißkörper, deren Erforschung als die Hauptaufgabe der heutigen organischen Chemie betrachtet werden kann. Daß auf diesem Gebiete unsere Kenntnisse am dürftigsten sind, braucht kaum gesagt zu werden. Die physiologische Chemie hat zwar gelehrt, die einzelnen Glieder dieser Gruppe zu unterscheiden, zu isolieren und biologisch zu charakterisieren, doch ließ sich bis vor kurzem über ihre chemische Zusammensetzung nur sehr weniges aussagen. Man wußte nur, daß durch künstliche oder fermentative Hydrolyse die Eiweißkörper in immer einfachere Gebilde zerlegt werden können, bis man schließlich zu chemisch wohl definierten Stoffen, zu gewissen Aminosäuren gelangt. Da hat ein kühner Baumeister sich an das Werk gemacht, die Leistungsfähigkeit der modernen chemischen Kunst daran zu prüfen. Emil Fischer, der unübertroffene Meister der organischen Synthese, ist bestrebt, jene letzten Bruchstücke nach einem bestimmten Plane wieder zusammenzufügen. Die bis jetzt erhaltenen sehr wichtigen Resultate zeigen, daß die anhydrische Stickstoffbindung hier sicherer gehandhabt werden kann als die Sauerstoffbindung bei den Kohlenhydraten.

Sollte sich dies ferner bestätigen, so hätte man sich dem Endziele in absehbarer Weise genähert. Es drängt sich aber sofort die Frage auf, wie die Pflanzen denselben Zweck verfolgen. Der dazu nötige Stickstoff wird ihnen hauptsächlich in Form von Nitraten vom Boden geliefert, obwohl sie auch Ammoniak und selbst den freien Luftstickstoff durch bakterielle Mithilfe verwerten können. Man darf weiter wohl annehmen, daß der aufgenommene Stickstoff zur Bildung der Aminosäuren zunächst dient, aus welchen die Eiweißstoffe sich aufbauen; doch was ist hier als das erste Assimilationsprodukt zu betrachten? Ich glaube, daß den neueren Beobachtungen Melchior Treubs, wonach aus den Nitraten zunächst die Blausäure entsteht, eine große Tragweite beizumessen ist. Die Blausäure ist eine im Pflanzenreich, wie es scheint, außerordentlich verbreitete Verbindung, sie würde dem Formaldehyd der Kohlenstoffassimilation gleichkommen.

Ich will den eigenen Befunden nun nicht zu viel Gewicht beimessen, doch glaube ich hier nicht verschweigen zu sollen, daß wir vor kurzem beobachtet haben, wie aus Blausäure und Azeton durch Lichtwirkung, neben anderen Substanzen, oxalsaures Ammon und eine Aminobuttersäure gebildet werden. Daß die Entstehung stickstoffhaltiger organischer Substanzen in den Pflanzen zum Teil auf ähnliche Prozesse zurückgeführt werden können, ist eine Annahme, welche, wie ich glaube, der weiteren Prüfung wert erscheinen muß.

Fette, Kohlenhydrate und Eiweißkörper sind jedoch nur, wie wir annehmen, die für das Leben wesentlichsten Stoffe, welche alle Pflanzen aufzubauen vermögen, bei weitem aber nicht die einzigen. Außer diesen vermögen die verschiedenen Pflanzenarten eine bunte Anzahl der verschiedensten organischen Verbindungen herzustellen, die als Genuß- und Arzneimittel, als Farbstoffe und sonst als technisch oder gewerblich wichtige Körper Verwendung finden. Wer könnte jedoch wagen, in das Labyrinth der Alkaloide, Glucoside, Terpene und Kampferarten, Harze, Gerb-, Bitter- und Farbstoffe einzudringen, um auszusagen, was alle diese Körper für die Pflanze bedeuten, wie sie entstehen, und was aus ihnen wird? Welch ein ungeheures Gebiet steht hier der Phytochemie offen! Die vorbereitenden Arbeiten sind zwar schon sehr fortgeschritten, indem die Konstitution der meisten dieser Stoffe feststeht und vielfach durch die Laboratoriumssynthese bekräftigt worden ist. Auf diesem Felde haben österreichische Organiker schon manchen Lorbeer geerntet. Rochleder, Hlasiwetz

und seine große Schule, die in meinem Studienkollegen Herzig noch einen würdigen Vertreter findet, nehmen in der Geschichte dieses wichtigen Kapitels der organischen Chemie einen ehrenvollen Platz ein; wer könnte ferner an die Chemie der Alkaloide denken, ohne dabei den Namen meines hochverehrten Freundes Prof. Skraup zu nennen?

Die Pflanzen bieten der Erforschung ihres Stoffumsatzes eine besondere Schwierigkeit, da sie keine Auswurfstoffe ausscheiden, welche bei den Tieren die Aufgabe sehr erleichtern. Eine Disziplin, welche der Pharmakologie an die Seite zu stellen wäre, besitzen wir für die Pflanzen noch gar nicht, und bieten derartige Untersuchungen, wie mich die eigene Erfahrung seit einiger Zeit belehrt hat, die größten Schwierigkeiten. Ich will dies an einigen Beispielen noch kurz beleuchten. Die so weit verbreiteten Glucoside, welche die verschiedenartigsten organischen Verbindungen in anhydridischer Bindung meist an den Traubenzucker enthalten, scheinen dem pflanzlichen Organismus ein Mittel zu bieten, schädliche Körper, die während des Stoffwechsels entstehen, unschädlich zu machen. Dies ist aber nur eine Vermutung. Eine ähnliche Annahme hat der um die Synthese der Tabaksalkaloide hochverdiente Amé Pictet vor kurzem für diese Stoffe gemacht. Aus der biologisch so wichtigen Pyrrolgruppe, die den zerfallenden Eiweißkörpern entstammen könnte, leitet dieser Forscher die pyridinischen Alkaloide ab, nach einer Reaktion, die ich vor vielen Jahren das Glück hatte aufzufinden. Diese Annahme erhält eine wesentliche Stütze in der Bildung der Kynurensäure im tierischen Organismus, welche mit großer Wahrscheinlichkeit nach einem analogen Vorgang aus der Indolgruppe des Eiweiß ihre Entstehung verdankt. — Vor kurzem hat Harries die folgenschwere Entdeckung gemacht, daß bei der Oxydation des Kautschuks mittels Ozon Laevulinaldehyd entsteht. Diese Tatsache, welche die Konstitution jenes Körpers enträtselt, wirft ein unerwartetes Licht auf die mutmaßliche Bildung der so weit verbreiteten Terpene und Kampferarten in den Pflanzen. Laevulinsäure steht zu den Zuckerarten und besonders dem Fruchtzucker in einfacher Beziehung, und so könnten die Terpene aus jenen ersten Assimilationsprodukten herstammen. Ein neues, schönes Beispiel für die Art und Weise, wie die Natur Chemie betreibt!

Nun drängt aber die Zeit zum Schlusse. Ohne gewaltsame Mittel anzuwenden, mit den milden biologischen Enzymen sind wir bereits im Stande, manche Synthese

naturgetreu im Reagensglase zu wiederholen. Ein vielversprechender Anfang, der zum weiteren Vordringen in diesem Sinne einladet. Die bevorstehende Aufgabe wäre nun, in ähnlicher Weise die verschiedenen Stoffe der biologischen Welt und besonders der pflanzlichen aus Becherglas und Kolben heranwachsen zu lassen. Dadurch würde man den vegetativen Lebensäußerungen näher treten und sie dem Verständnis entgegenführen. Ob dies auch einmal für die empfindenden Funktionen gelingt, ist nicht zu entscheiden. Einst wurde hier eine Schranke für menschliches Vermögen erblickt; wer möchte doch der Forschung Flug zügeln; wie die Natur ist die Wissenschaft ohne Grenze und ohne Ende!

Die kinetische Theorie der Materie.

Vortrag, gehalten in der Versammlung der Fachgruppe für Chemie am 25. Februar 1907 von Dr. **G. Jäger**, o. ö Professor der Technischen Hochschule in Wien.

Schon in der ältesten Zeit, seit man überhaupt daran ging, die Welt wissenschaftlich zu betrachten, war es ein Hauptbestreben der Forscher, alles durch unsere Sinne wahrnehmbare Bestehen und Geschehen auf ein einziges Grundprinzip zurückzuführen, welches wir heutzutage mit dem Namen Materie bezeichnen. Die Theorie der Materie bildete somit den Hauptinhalt der meisten Spekulationen der griechischen Philosophie, und es bleibe nicht unerwähnt, daß eine dieser Theorien bis auf den heutigen Tag sich als zweckmäßig erwiesen hat. Es ist dies die Atomtheorie, welche von Leukippos begründet und durch seinen Freund und Schüler Demokritos zu einem wissenschaftlichen Bau erweitert wurde.

Daß die Atomtheorie durch Dalton zum Grundstein der theoretischen Chemie gemacht wurde, braucht an dieser Stelle nicht näher ausgeführt zu werden.

Ein Wendepunkt in der kinetischen Theorie der Materie trat gleichzeitig mit der Geburt der mechanischen Wärmetheorie ein. Zu der Zeit, als Julius Robert Mayer den Ausspruch tun konnte, die Wärme ist nicht ein Stoff, sondern eine bestimmte Form der Energie, und es entspricht einer ganz bestimmten Wärmemenge ein bestimmter Arbeitsbetrag, da war man sofort bestrebt, die Wärme als eine Art der Bewegung der kleinsten Teilchen der Körper aufzufassen. Da man bis dorthin das Gesetz von der Erhaltung der Energie nur auf mechanische Systeme, sogenannte konservative Systeme, angewendet hatte, war man naturgemäß bestrebt, auch einen warmen Körper als ein mechanisches System aufzufassen. In der Tat wurde von einem Hauptbegründer der mechanischen Wärmetheorie, Robert Clausius, gleichzeitig auch eine Theorie der Materie gegeben, welche sich in erster Linie mit der Erklärung der Erscheinungen gas-

förmiger Körper beschäftigte. Es galt also, den Gaszustand darzustellen, bestehend aus kleinsten Teilchen, den Molekeln, die in ganz bestimmter Bewegung begriffen sind. Man pflegt daher diese Theorie auch die mechanische oder dynamische, gewöhnlich aber die kinetische Gastheorie zu nennen.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß Ansätze zur kinetischen Gastheorie, so wie sie von Clausius aufgestellt worden sind, bereits in viel früherer Zeit vorhanden waren, und daß es in erster Linie Daniel Bernouilli schon in der ersten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts gelungen war, die Abhängigkeit des Gasdrucks vom Volumen auf Grund derselben kinetischen Anschauungen darzustellen, wie sie von Clausius und anderen in der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts ausgearbeitet worden sind. Neben Clausius als dem Hauptbegründer der kinetischen Gastheorie haben wir als wesentliche Förderer derselben Maxwell, Loschmidt, Stefan und vor allen Boltzmann zu nennen.

Nach der kinetischen Gastheorie nehmen wir an, daß die Molekeln eines Gases vollständig von einander getrennt sind, daß sie ferner in sehr heftiger Bewegung begriffen sind, welche wesentlich geradlinig erfolgt. Durch diese Fortbewegung der Gasmolekeln wäre es nicht möglich, ein Gas als einen selbständigen Körper betrachten zu können, wenn wir es nicht in einem allseits geschlossenen Gefäß aufbewahren. Diese geradlinige Bewegung findet für die verschiedenen Molekeln nach allen Richtungen des Raumes statt. Die Gasmolekeln selbst sind dabei über den Raum, der ihnen zur Verfügung steht, gleichmäßig verteilt, so daß die Dichte des Gases an allen Punkten dieselbe sein muß, insofern nicht äußere Kräfte auf dasselbe wirken. Für ein bestimmtes Gas stellen wir uns die Gasmolekeln als vollkommen gleichartig vor; vor allem sollen alle dieselbe Masse besitzen. Was die Geschwindigkeiten anbelangt, so ist nicht nötig, dieselbe für die verschiedenen Molekeln als gleich anzusehen, ja es hat sich im Laufe der Untersuchung gezeigt, daß man ein ganz bestimmtes Gesetz aufstellen kann, nach welchem die Geschwindigkeiten verteilt sind. Über die Gestalt der Gasmolekeln läßt sich nichts näheres aussagen. Man hat deshalb, lediglich um die Rechnung zu vereinfachen, angenommen, sie seien vollkommen elastische Kugeln von einem ganz bestimmten Durchmesser, so daß sie bei ihren Bewegungen auch Zusammenstöße ausführen werden, und daß sie bei jedem Zusammenstoß nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stoßes voneinander wieder abprallen. Das heißt, bei einem Zusammenstoß

zweier Molekeln soll weder die kinetische Energie beider Molekeln noch deren gemeinschaftliche Bewegungsgröße oder, was dasselbe ist, die Bewegung des gemeinschaftlichen Schwerpunktes eine Änderung erleiden. Nach unserer Auffassung werden die Molekeln nicht nur untereinander Zusammenstöße machen, sondern auch mit der Gefäßwand zusammenstoßen. Auch diese letzteren Stöße sollen so erfolgen, als ob eine vollkommen elastische Kugel auf eine vollkommen starre Wand auftreffe. Je häufiger diese Wandstöße stattfinden, desto mehr wird das Gesamtresultat dieser Stöße sich der Eigenschaft eines kontinuierlichen Druckes nähern. Was wir also den Gasdruck nennen, ist nur die Summenwirkung einer sehr großen Anzahl von Stößen, welche in der Sekunde auf die Flächeneinheit der Gefäßwand erfolgt.

Nennen wir den Druck des Gases p, das Volumen, in dem sich das Gas befindet, v, die Masse einer Molekel m, die Zahl der Molekeln im Gefäße n und die Geschwindigkeit einer Molekel c, so ergibt die Rechnung die Gleichung

$$p\,v = \frac{n\,m\,\overline{c^2}}{3} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1).$$

Die Bezeichnung $\overline{c^2}$ soll andeuten, daß wir nicht voraussetzen, alle Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit, sondern unter $\overline{c^2}$ wird ein Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten anzusehen sein. Wir wissen, daß bei konstanter Temperatur $p\,v$ eine konstante Größe ist. Wir müssen somit voraussetzen, daß $\overline{c^2}$ für jede Temperatur einen ganz bestimmten Wert hat, indem ja die Zahl der Molekeln n sowie die Masse einer Molekel an sich konstant bleibt. Mit wachsender Temperatur nimmt das Produkt $p\,v$ nach dem Boyle-Charlesschen Gesetz in der Art zu, daß immer

$$p\,v = R\,T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

ist, wobei wir unter R eine Konstante, unter T die absolute Temperatur des Gases verstehen. Vergleichen wir die Gleichungen 1) und 2), so ergibt sich, daß $\overline{c^2}$ immer der absoluten Temperatur proportional sein muß. Da nun $\frac{m\,\overline{c^2}}{2}$ der Mittelwert der kinetischen Energie einer Molekel ist, so folgt, daß die absolute Temperatur immer proportional ist der kinetischen Energie der Molekeln. Wir können hier also die gesamte kinetische Energie der Molekeln direkt als den Wärmeinhalt eines Gases auffassen. Beziehen wir

die Gleichung 1) auf die Volumeinheit des Gases, d. h. setzen wir $v = 1$, und nehmen wir an, in der Volumeinheit des Gases befinden sich N Molekeln, so wird der Druck

$$p = \frac{N m \overline{c^2}}{3}.$$

Das Produkt Nm ist somit nichts anderes als die Masse des Gases in der Volumeinheit, d. h. die Dichte ϱ des Gases, so daß wir schreiben können

$$p = \frac{\varrho \overline{c^2}}{3}$$

oder

$$\overline{c^2} = \frac{3p}{\varrho}.$$

Da es keine Schwierigkeiten hat, für ein beliebiges Gas Druck und Dichte zu bestimmen, so sind wir imstande, die Größe $\overline{c^2}$ zu berechnen oder, wenn wir die Wurzel daraus ziehen, uns eine Vorstellung von der ungefähren Größe der Geschwindigkeiten der Molekeln zu machen. So findet man zum Beispiel, daß die Luftmolekeln bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr eine Geschwindigkeit von 500 m besitzen.

Haben wir ein Gemisch von zwei Gasen, so läßt sich nachweisen, daß für jede der vorhandenen Molekeln die kinetische Energie im Mittel denselben Wert hat. Da diese kinetische Energie wesentlich durch die Temperatur bedingt ist, so ist auch die Annahme erlaubt, daß bei verschiedenen Gasen, auch wenn sie nicht gemischt sind, sobald sie sich auf derselben Temperatur befinden, auch die Molekeln im Mittel dieselbe kinetische Energie besitzen. Es ist somit die Größe $m \overline{c^2}$ bei gleicher Temperatur für alle Gase dieselbe, woraus folgt, daß, wenn wir gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichem Druck und bei derselben Temperatur besitzen, auch die Zahl der Molekeln der einzelnen Gase dieselbe sein muß, was nichts anderes als die theoretische Folgerung der Avogadroschen Regel aus dem Prinzip der kinetischen Gastheorie bedeutet.

Es ist auch ferner leicht ersichtlich, daß der Gasdruck ganz unabhängig von der Art der Gase sein muß und nur bedingt wird durch die Temperatur und die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit. Bei gleicher Temperatur wird also der Druck lediglich proportional sein der Größe N. Oder wenn wir mehrere einzelne Gase der Reihe nach in einem bestimmten Volumen haben, so wird, falls wir sämtliche Gase in dasselbe Volumen bringen, ein Druck ent-

stehen müssen, der gleich ist der Summe der Partialdrucke, eine Regel, die bekanntlich von Dalton gefunden worden ist.

Nach unseren Vorstellungen ist es auch nicht schwer, die spezifische Wärme eines Gases zu berechnen. Lassen wir das Volumen konstant, so können wir die spezifische Wärme einfach als die Erhöhung des Energieinhaltes der Masseneinheit des Gases bei der Erhöhung um 1^0 C. definieren. Lassen wir jedoch den Druck konstant, so muß das Gas bei der Temperaturerhöhung auch äußere Arbeit leisten, da es sich ja um einen bestimmten Betrag ausdehnt. Diese Arbeit können wir auch als einen ganz bestimmten Teil des Energieinhaltes darstellen, indem das Produkt aus Druck und Volumszunahme aus derselben Gleichung 1) gewonnen wird, die uns auch den Energieinhalt des Gases kennen lehrt. Es gelingt somit auch, das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen theoretisch zu bestimmen, und zwar ergibt sich für die Annahme, die Molekeln seien vollkommen elastische Kugeln, deren ganze Energie lediglich in der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung besteht, für das Verhältnis der spezifischen Wärmen die Größe $\frac{5}{3}$.

Als Clausius diese Größe theoretisch berechnete, war dieselbe für die Luft bereits experimentell bekannt. Doch war es nicht $\frac{5}{3}$, sondern 1·4. Wir haben hier also einen scheinbaren Widerspruch zwischen der Theorie und dem Experiment. Es wußte aber Clausius sofort, diesen Widerspruch aufzuklären, indem er darlegte, daß es ja eine sehr willkürliche Annahme sei, daß die gesamte Energie einer Molekel lediglich in der Energie der fortschreitenden Bewegung bestehe, sondern daß wir vielmehr annehmen müssen, daß speziell bei jenen Molekeln, die wir uns aus mehreren Atomen bestehend denken, ja auch noch Bewegungen der Atome um den gemeinschaftlichen Schwerpunkt stattfinden werden, sogenannte intramolekulare Bewegungen, und daß auch diese einen Teil der Wärmeenergie ausmachen werden, so daß wir für das Verhältnis der spezifischen Wärmen im allgemeinen nicht $\frac{5}{3}$, sondern $\frac{5+\varepsilon}{3+\varepsilon}$ erhalten werden, wobei die Größe ε durch die intramolekulare Energie bedingt ist. Dieses ε könnte unter gewissen Bedingungen allerdings gleich Null sein, kann aber auch, besonders für Gasmolekeln, die aus sehr vielen Atomen bestehen, verhältnismäßig groß werden, so daß das Ver-

hältnis der spezifischen Wärmen nie größer als $\frac{5}{3}$, nie kleiner als 1 werden kann. Dies ist eine Folgerung, welche durch keine andere Theorie als durch die kinetische erhalten wird, die demnach, falls sie durch das Experiment sich bestätigt, als eine Hauptstütze der kinetischen Theorie angesehen werden muß. In der Tat haben sich bei den vielen untersuchten Gasen und Dämpfen diese Regeln ausnahmslos bestätigt, und es war geradezu ein Triumph der Theorie, als Kundt und Warburg für den Quecksilberdampf, den die Chemiker schon immer als ein einatomiges Gas angesehen haben, den Wert $^5/_3$ für das Verhältnis der spezifischen Wärmen gefunden haben. Unter einem einatomigen Gas verstehen wir dabei ein solches, dessen Atome sich nicht zu Molekeln assoziieren, sondern jedes für sich die oben beschriebene Wärmebewegung vollführt. In einem derartigen Gas werden wir noch am ehesten die kleinsten Teilchen als vollkommen elastische Kugeln oder noch besser als bloße Kraftzentren ansehen können, für die eine intramolekulare Bewegung somit ausgeschlossen ist. Dasselbe Verhältnis der spezifischen Wärmen hat sich auch bei den neuerdings entdeckten Edelgasen Argon, Xenon, Krypton, Neon usw. ergeben. Aus dem Experiment hat man in Übereinstimmung mit der Theorie auch noch erfahren, daß das Verhältnis der spezifischen Wärmen sich umsomehr der Größe 1 nähert, je größer die Zahl der Atome ist, die in einer Molekel vereinigt sind.

Wir haben bereits erwähnt, daß infolge der, wenn auch kleinen, so doch vorhandenen Ausdehnung der Molekeln dieselben auf ihrem Wege Zusammenstöße erfahren müssen. Man pflegt speziell die Zahl der Zusammenstöße, welche eine Molekel in der Sekunde macht, die Stoßzahl zu nennen. Zwischen je zwei Stößen wird die Molekel einen kleineren oder größeren Weg zurücklegen. Den Mittelwert aller dieser Wege nennt man die mittlere Weglänge. Es hat ebenfalls schon Clausius für die mittlere Weglänge die Formel abgeleitet

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3),$$

wenn wir unter σ den Durchmesser einer Molekel verstehen. Dividieren wir den Weg, welchen eine Molekel in der Sekunde zurücklegt, durch die mittlere Weglänge, so erhalten wir die Zahl der Zusammenstöße, die die Molekel in der Sekunde macht. Dieser Weg ist aber gleich der Geschwindigkeit c der Molekel. Es wird somit die Stoßzahl $Z = \frac{c}{l}$ sein.

Es hat sich Maxwell zuerst die Aufgabe gestellt, wie die innere Reibung eines Gases nach der kinetischen Theorie darzustellen sei. Bekanntlich kommt ein Gas in einem Gefäße, das sich in Bewegung befindet, allmählich zur Ruhe, was man der inneren Reibung des Gases zuschreibt. Dabei versteht man unter der inneren Reibung den Umstand, daß zwei Gasschichten, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander bewegen, Kräfte in der Art ausüben, daß die schnellere Schicht der langsameren eine Beschleunigung, die langsamere der schnelleren eine Verzögerung erteilt. Beschleunigungen und Verzögerungen sind aber nichts anderes als Kraftäußerungen. Unter dem Maß einer Kraft, die auf eine bewegliche Masse wirkt, verstehen wir wiederum nichts anderes als die Bewegungsgröße, welche in der Sekunde von der Kraft auf die bewegliche Masse übertragen wird. Es sagte sich nun Maxwell, daß wir auch die innere Reibung uns derart zu erklären haben, daß zwischen zwei Gasschichten verschiedener Geschwindigkeiten Bewegungsgröße hin und her getragen werden muß, und daß das auf keine andere Weise als durch die Wärmebewegung der Molekeln, die zwischen den Schichten hin und her fliegen, geschieht. Da die Molekeln neben ihrer Wärmebewegung eine progressive Bewegung haben werden, welche im Mittel der Geschwindigkeit jener Gasschichte entspricht, aus welcher sie kommen, so ergibt sich von selbst, daß jene Molekeln, die aus der schnelleren Schicht in die langsamere übertreten, an die langsamere Schicht Bewegungsgröße abgeben können, was einer Beschleunigung dieser Schichte entspricht, während umgekehrt die aus der langsameren Schicht in die schnellere übertretenden Molekeln dieser eine Verzögerung erteilen müssen. Dies wußte Maxwell in Formeln zu kleiden und fand für den Reibungskoeffizienten η die Gleichung

$$\eta = \frac{\rho c l}{3},$$

wobei wir unter ρ wiederum die Dichte, unter c die mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekeln, unter l die mittlere Weglänge verstehen. Wir haben bereits eine Methode kennen gelernt, die Größe c zu berechnen. Desgleichen läßt sich der Reibungskoeffizient η sowie die Dichte ρ des Gases experimentell bestimmen. Wir sind somit in der Lage, die mittlere Weglänge l bloß durch Größen darzustellen, die der Messung zugänglich sind, können somit die mittlere Weglänge zahlenmäßig festlegen. So ist zum Beispiel für die Luftmolekeln unter dem Druck einer Atmosphäre die mittlere Weglänge 0·0001 *mm*. Damit ist aber auch die Stoßzahl gegeben, die für Luft etwa 500.10^6 beträgt.

Während für die bloß experimentelle Forschung die innere Reibung eines Gases und dessen Wärmeleitung vollständig getrennte Dinge sind, die gar keinen Zusammenhang vermuten lassen, zeigt die kinetische Theorie, daß diese beiden Größen in sehr enger Beziehung stehen müssen. Denn genau so wie bei einer verschiedenen Geschwindigkeit der einzelnen Schichten des Gases durch die Wärmebewegung Bewegungsgröße von Schicht zu Schicht getragen wird, so muß bei Verschiedenheit der Temperatur der einzelnen Schichten des Gases kinetische Energie von Schicht zu Schicht in derselben Weise befördert werden. Tatsächlich ergibt die Rechnung die einfache Beziehung, daß

$$\eta = K.\gamma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

ist, wenn wir unter K das Wärmeleitungsvermögen, unter γ die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen verstehen. Es muß somit die Wärmeleitungsfähigkeit direkt von der Größenordnung des Reibungskoeffizienten sein. Dies hat sich durch Wärmeleitungsversuche, welche zuerst von Stefan durchgeführt worden sind, tatsächlich bestätigt.

Die mittlere Weglänge der Gase ist nicht nur von großem Einfluß auf die innere Reibung und die Wärmeleitung derselben, sondern, was viel leichter einzusehen ist, auch auf die Diffusion der Gase. Je größer die mittlere Weglänge ist, desto leichter werden die Gase ineinander eindringen können. Sowohl von Maxwell als von Stefan, desgleichen von O. E. Meyer wurden Diffusionstheorien aufgestellt, bei welchen sich immer zeigt, von welch wesentlichem Einfluß für die Diffusion die mittlere Weglänge der Molekeln ist. Ja es brachte dies Stefan auf die Idee, direkt die Beziehung zwischen den Reibungskoeffizienten zweier Gase und der Diffusionskonstanten aufzustellen, was wiederum dadurch gelang, daß man ja die mittlere Weglänge, die in beiden Ausdrücken vorhanden ist, in dem einen, z. B. in der Diffusionskonstanten, durch den anderen, das ist die innere Reibung der Gase, darstellen kann. Es läßt sich also die Diffusionskonstante direkt aus den Reibungskoeffizienten der ineinander diffundierenden Gase berechnen, ein Erfolg der kinetischen Theorie, der durch eine andere Anschauungsweise nie hätte erzielt werden können.

Aus unserer Formel für den Reibungskoeffizienten folgt weiters, daß die innere Reibung mit der Geschwindigkeit der Molekeln, also auch mit zunehmender Temperatur größer werden muß, was ebenfalls durch das Experiment sich bestätigt hat.

Führen wir in die Gleichung 4) für die mittlere Weglänge den Wert aus Gleichung 3) ein, und setzen wir

$$\rho = Nm,$$

so ergibt dies

$$\eta = \frac{mc}{4\pi\delta^2}.$$

In dieser Gleichung kommt die Zahl der Molekeln nicht mehr vor, d. h. die innere Reibung muß von der Dichte des Gases unabhängig sein. Dieses Resultat, welches zuerst von Maxwell gefunden worden ist, wurde mit großem Mißtrauen aufgenommen, indem die oberflächliche Betrachtungsweise die Vermutung nahelegt, daß die innere Reibung eines Gases um so kleiner sein wird, je kleiner dessen Dichte sein wird. Wiederum hat aber das Experiment Maxwell rechtgegeben.

Wenn wir ein Gas komprimieren, so ergibt sich, daß wir selbst bei den höchstmöglichen Druckkräften das Volumen des Gases nicht unter eine bestimmte Grenze herabbringen können. Wir können für dieses Grenzvolumen annehmen, die Molekeln liegen schon so nahe aneinander, daß sie den Raum bereits vollständig mit Materie ausfüllen. Dieser Raum wird somit gleich sein der Zahl der Molekeln multipliziert mit dem Volumen einer Molekel. Aus Gleichung 3) können wir die Größe $N\pi\sigma^2$ bestimmen, was nichts anderes als der vierfache Querschnitt sämtlicher Molekeln ist. Es ist somit auch die Summe aller Querschnitte der Molekeln uns bekannt. Da uns aber auch die Summe aller Volumina bekannt ist, so ist das Verhältnis dieser beiden Ausdrücke nichts anderes als das Verhältnis des Querschnittes zum Volumen einer Molekel. Kennen wir aber das Verhältnis zwischen Querschnitt und Volumen einer Kugel, als solche wollen wir die Molekeln der Einfachheit halber annehmen, so ist auch leicht der Durchmesser einer solchen Kugel, mithin die Größe einer Molekel bestimmbar. Diese Rechnung wurde zuerst von Loschmidt im Jahre 1865 veröffentlicht und damit zum erstenmal ein Einblick in die Größe der Molekeln gegeben. Es hat sich gezeigt, daß diese Größe za. 1 Milliontel Millimeter beträgt.

So weit war etwa die kinetische Gastheorie gediehen und scheinbar alles Wünschenswerte über den Gaszustand erklärt. als Boltzmann sich ein neues Problem stellte, nämlich die Entropie eines Gases auf Grund der kinetischen Gastheorie darzustellen. Dieses Problem mußte von vornherein ziemlich aussichtslos erscheinen, indem ja der Entropiesatz oder der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie der Wärmeenergie eine spezielle Rolle unter den verschiedenen Energieformen einräumt. Bei jeder Umwandlung einer Energieform in eine andere tritt nämlich gleichzeitig Umwandlung der Energie in Wärme auf. Umgekehrt

können wir Wärme nur in andere Energieformen umwandeln, wenn zwischen verschiedenen Körpern Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Da aber solche Temperaturdifferenzen sich auch von selbst durch Leitung und Strahlung der Wärme auszugleichen streben, so zeigt sich, daß die Möglichkeit der Umwandelbarkeit der Wärme in andere Energieformen immer geringer wird, oder daß die Wärmemenge, welche nicht mehr in eine andere Energieform rückverwandelt werden kann, immer größer wird, d. h. einem Maximum zustrebt, welches für ein bestimmtes abgegrenztes System erreicht ist, wenn sämtliche vorhandene Energie zu Wärme geworden ist. Diese nicht rückverwandelbare Wärme steht in enger Beziehung zu einer Größe, welche Clausius die Entropie genannt hat, und man konnte entsprechend der Erfahrung den Satz aufstellen, daß in jedem abgeschlossenen System, also auch in der unserer Beobachtung zugänglichen Welt, die Entropie einem Maximum zustreben muß, welches erreicht ist, wenn der sogenannte Wärmetod eingetreten ist. Dabei verstehen wir eben unter dem Wärmetod jenen Zustand, bei welchem sich alle Energie in Wärmeenergie ohne Temperaturdifferenz verwandelt hat.

Nach der kinetischen Gastheorie ist ein Gas für uns ein mechanisches System. Man hatte nun längst erkannt, daß für bestimmte, rein mechanische Systeme, sogenannte konservative Systeme, jeder Bewegungsvorgang auch in entgegengesetzter Richtung verlaufen kann. Als ein solches konservatives System haben wir uns aber auch ein Gas vorzustellen, so daß, wenn wir in der Lage wären, zu einem gegebenen Zeitmoment sämtliche Geschwindigkeiten der Gasmolekeln in die entgegengesetzten zu verwandeln, das Gas genau denselben Weg wieder zurückmachen müßte, den es in der vorhergegangenen Zeit zurückgelegt hat. Nehmen wir an, wir hätten eine Gassäule oben erhitzt, so würde ein Wärmestrom entstanden sein, welcher von oben nach unten gewandert und auf diese Weise bestrebt gewesen wäre, Temperaturgleichgewicht im Gas wieder herzustellen. Denken wir uns nun den Fall, es würden zu einem bestimmten Zeitpunkt die Geschwindigkeiten sämtlicher Molekeln umgekehrt, so müßte entgegengesetzt der Erfahrung ein Zustand eintreten, bei welchem von selbst wieder Temperaturdifferenzen entstehen derart, daß der obere Teil unserer Säule immer wärmer, der untere immer kälter würde. Wir sehen also, die kinetische Gastheorie kann auch Sachen folgern, welche direkt der Erfahrung widersprechen. Da zeigte nun Boltzmann, daß die von uns soeben gemachte Schlußfolgerung weder gegen die

kinetische Gastheorie noch gegen die Erfahrung spricht, sondern daß die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein derartiger Zustand, wie wir ihn eben geschildert haben, eintreten könnte, so außerordentlich klein gegenüber der Wahrscheinlichkeit jener Zustände ist, die wir tatsächlich in der Natur beobachten, daß wir nicht erwarten können, in der unserer Beobachtung zugänglichen Welt je eine Ausnahme vom Entropiesatze zu erleben. Ja er zeigte vielmehr, daß sich mit Hilfe der Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung aus den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie direkt die Entropie eines Gases ableiten läßt. Boltzmann hat aber noch mehr gezeigt, nämlich daß nach der kinetischen Theorie wohl unsere Welt dem Wärmetode vorübergehend verfallen kann, daß aber die Wahrscheinlichkeit besteht, daß unterdessen an einer anderen Stelle des Weltalls Wärmeenergie sich von neuem in andere Energieformen umsetzt, und daß somit nicht dem ganzen Weltall der so unsympathische Wärmetod droht, sondern daß, auf das ganze Weltall bezogen, wir von einem ewigen Wechsel von Entstehen und Vergehen sprechen können.

Wir haben bereits erwähnt, daß es gelungen ist, das Verteilungsgesetz der Gasmolekeln festzustellen, und zwar geschah das zuerst von Maxwell, welcher nachwies, daß in der Volumeinheit eines Gases die Zahl der Molekeln, die eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen, gegeben ist durch

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi} \cdot \alpha^3} \cdot c^2 \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \cdot dc.$$

In dieser Gleichung bedeutet α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, welche die Molekeln besitzen, d. h. der Ausdruck für dN wird für den Fall, daß wir $c = \alpha$ setzen, ein Maximum. Je mehr die Geschwindigkeiten von dieser wahrscheinlichsten abweichen, desto weniger zahlreich werden die Molekeln derartige Geschwindigkeiten haben. Für die Geschwindigkeiten 0 und ∞ wird auch die Zahl der zugehörigen Molekeln unendlich klein. Die weitaus größere Zahl der Molekeln wird daher Geschwindigkeiten besitzen, welche nicht wesentlich von der wahrscheinlichsten abweichen, so daß man in vielen Fällen mit Recht für die Vereinfachung der Rechnung annehmen kann, die Geschwindigkeiten sämtlicher Molekeln seien gleich groß, ohne daß damit eine wesentliche Abweichung von dem richtigen Resultat eintreten wird.

Wir haben bisher angenommen, daß die Molekeln wie vollkommen elastische Kugeln aufzufassen seien, welche nur im Momente des Zusammenstoßes Kräfte aufeinander

ausüben, und daß der mittlere Abstand der Molekeln im Vergleich zu ihrer Größe sehr beträchtlich sei. Nur unter dieser Bedingung erhalten wir nach der kinetischen Gastheorie für die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur das Boyle-Charlessche Gesetz. Wenn wir demnach ein Gas immer mehr komprimieren, so daß die Molekeln einander immer näher rücken, so werden Abweichungen vom Boyle-Charlesschen Gesetz auftreten, die durch die Ausdehnung der Molekeln bedingt sind, und die auch tatsächlich beobachtet werden. Durch die Ausdehnung der Molekeln allein können wir aber das wirkliche Verhalten der Gase noch nicht vollständig darstellen. Vor allem gelingt es nicht, sich eine Vorstellung über die Kondensation eines Dampfes zu einer Flüssigkeit zu machen, wenn wir nicht gleichzeitig annehmen, daß die Molekeln auch Anziehungskräfte aufeinander ausüben. Mit Zuhilfenahme von Anziehungskräften stellte dann van der Waals die Zustandsgleichung der Gase in der Form dar

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R\,T,$$

wobei a und b Konstanten sind, die für jedes Gas besondere Werte aufweisen. Wir sehen ohneweiters, daß in dieser Gleichung mit wachsendem Volumen der Einfluß der beiden Größen a und b immer geringer werden muß, so daß wir sie schließlich vernachlässigen können und für verdünnte Gase wieder das Boyle-Charlessche Gesetz erhalten. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Gleichung auf viel größere Verdichtungen des Gases angewendet werden kann, als man aus ihrer mangelhaften theoretischen Begründung hätte erwarten können. So stellte diese Gleichung den Zustand der Kohlensäure bis zu ihrer Verflüssigung dar. Dies war verlockend, die Zusatzglieder in der van der Waalsschen Gleichung auf eine festere theoretische Basis zu stellen, sie eventuell durch andere zu ersetzen. Es boten sich aber dabei derartige Schwierigkeiten der mathematischen Behandlung des Problems, daß keine Aussicht besteht, auf diesem Wege von der kinetischen Gastheorie einen Übergang zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten zu finden. Es erschien daher aussichtsvoller, geradeso wie man seinerzeit zuerst daran ging, ein ideales Gas zu konstruieren, um die verschiedenen Gasgesetze durch Rechnung daraus zu gewinnen, ebenfalls eine ideale Flüssigkeit zu ersinnen, welche eine leichtere Behandlung ermöglicht.

Wir wollen annehmen, wir hätten eine Flüssigkeit, deren Molekeln wir uns als vollkommen elastische Kugeln vorstellen. Diese Kugeln üben aufeinander Anziehungskräfte

aus, die mit wachsender Entfernung sehr rasch abnehmen, so daß sie nur in Betracht kommen bei kleineren gegenseitigen Distanzen der Molekeln. Im Inneren der Flüssigkeit sollen diese Kräfte auf die Bewegung der Molekeln nicht von Einfluß sein, was ohneweiters dadurch verständlich wird, daß im Inneren der Flüssigkeit jede Molekel durch die umgebenden nach allen Richtungen des Raumes im Mittel gleich große Kräfte erfährt, die sich in ihrer Wirkung aufheben müssen. Gelangen wir jedoch in die Nähe der Oberfläche, so werden die Molekeln überwiegend Anziehungskräfte nach einer Seite, nämlich gegen das Innere der Flüssigkeit, erfahren. Es wird demnach die gesamte Oberfläche der Flüssigkeit gegen das Innere gezogen, was die Ursache der sogenannten Oberflächenspannung bildet. Bringen wir demnach eine Molekel aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche, so müssen wir eine gewisse Arbeit zur Überwindung der Anziehungskräfte, der sogenannten Kapillarkräfte, leisten, und man pflegt dann jene Arbeit, welche notwendig ist, um die Oberfläche einer Flüssigkeit um 1 cm^2 zu vergrößern, die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit zu nennen. Wollen wir Molekeln von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernen, so muß natürlich abermals Arbeit geleistet werden, solange die Anziehungskräfte der Flüssigkeitsmolekeln in Betracht kommen. Wenn wir demnach eine bestimmte Menge einer Flüssigkeit verdampfen wollen, so muß in die Flüssigkeit eine bestimmte Energiemenge hineingesteckt werden, welche der Verdampfungswärme entspricht. Nach unserer Vorstellung sehen wir bereits, daß für die von uns konstruierte Flüssigkeit die Verdampfungswärme in inniger Beziehung zur Kapillaritätskonstanten stehen muß. Durch die Kapillaritätskonstante erfahren wir die Arbeit zur Vergrößerung der Oberflächeneinheit. Diese Arbeit ist aber proportional der Zahl der Molekeln in der Flächeneinheit. Aus der Verdampfungswärme erfahren wir die Arbeit, welche notwendig ist, um ein bestimmtes Volumen, also auch um die Volumeinheit in Dampfform überzuführen, welche einer Zahl entspricht, die proportional der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit der Flüssigkeit ist. Wir sind also in der Lage, wiederum das Verhältnis der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit zu jener in der Flächeneinheit kennen zu lernen, somit in der Lage, die Größe der Molekeln zu bestimmen. Das Verhältnis der Kapillaritätskonstanten und Verdampfungswärme liefert uns jene Zahl, welche von derselben Größenordnung ist, wie sie zuerst Loschmidt auf ganz anderem Wege erhalten hat. Für unsere ideale Flüssigkeit wollen wir ferner annehmen,

daß ihr Wärmeausdehnungskoeffizient verschwindend klein, oder was dasselbe sagen will, ihre Volumänderung mit der Temperatur vernachlässigt werden kann. Ferner soll der gesättigte Dampf unserer Flüssigkeit sich wie ein ideales Gas verhalten, d. h. das Boyle-Charlessche Gesetz strenge befolgen. Sehen wir uns unter den wirklichen Flüssigkeiten um, so zeigt sich, daß speziell das Quecksilber eine Flüssigkeit ist, welche der von uns definierten idealen außerordentlich nahe kommt. Auf die von uns definierte Flüssigkeit können wir ohneweiters die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie anwenden und dadurch die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur berechnen. Wir erhalten für den Dampfdruck die Gleichung

$$p = P \cdot e^{-\frac{3a}{m\overline{c^2}}} \quad \ldots\ldots\ldots 5).$$

Dabei ist P eine Konstante, a die Arbeit, welche notwendig ist, um eine Molekel aus dem Flüssigkeitsinneren in das Dampfinnere zu bringen, m die Masse einer Molekel und $\overline{c^2}$ das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit der Molekel. Es zeigt sich ferner, daß sowohl für den flüssigen als für den dampfförmigen Zustand $\overline{c^2}$ dieselbe Größe ist. Die Konstante P muß ebenfalls die Dimensionen eines Druckes haben, und zwar ist P der sogenannte innere Druck der Flüssigkeit. Unter dem inneren Druck der Flüssigkeit haben wir uns folgendes vorzustellen. Würden die Flüssigkeitsmolekeln keine Anziehungskräfte aufeinander ausüben, so müßte man, um den Dampf auf das Volumen der Flüssigkeit zu komprimieren, einen sehr hohen Druck ausüben. Da nun die Flüssigkeit von selbst unter dem verhältnismäßig sehr kleinen Druck des gesättigten Dampfes p sich bildet, so muß dieser enorm große Druck auf andere Weise erzeugt werden, dessen Ursache sich leicht erkennen läßt in der Anziehungskraft der Molekeln aufeinander. Im Inneren der Flüssigkeit bewegen sich die Molekeln allerdings, als würden gar keine Kräfte auf sie ausgeübt werden. An der Oberfläche jedoch wirken die Anziehungskräfte gegen das Innere, haben daher denselben Effekt, als würde von uns ein Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt. Da aber dieser Druck durch die Anziehungskräfte zwischen den Molekeln von selbst entsteht, pflegt man diesen Druck den inneren Druck der Flüssigkeit zu nennen, und es zeigt sich, wie bereits erwähnt, daß die Konstante P unserer Gleichung mit dem inneren Druck identisch ist. Wenden wir unsere Gleichung auf wirkliche Flüssigkeiten, also etwa auf Quecksilber, an, so läßt sich dieser innere Druck auch berechnen, und zwar ist er für Quecksilber etwa

20.000 Atm., also eine sehr große Zahl, was aber nicht besonders auffallend ist, da wir auch nach anderen Methoden, z. B. aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung, in welcher das Glied $\frac{a}{v^2}$ auch nichts anderes als den inneren Druck bedeutet, ähnlich große Werte erhalten.

Unsere Gleichung 5), die wir aus der mechanischen Wärmetheorie erhielten, können wir aber auch nach der kinetischen Theorie ableiten, indem wir etwa folgendermaßen vorgehen. Da wir uns den Dampf wie ein ideales Gas vorstellen, so werden beständig Dampfmolekeln in die Flüssigkeit übertreten. Das hätte zur Folge, daß die Zahl der Molekeln im Dampfraum kleiner wird, also der Dampfdruck sich beständig erniedrigen würde. In Wirklichkeit ist der Dampfdruck aber eine ganz bestimmte, lediglich von der Temperatur abhängige Größe. Wenn sich demnach die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit nicht ändern soll, so müssen ebensoviele Molekeln, als in der Sekunde aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertreten, von der Flüssigkeit in den Dampf übergehen. Während nun der Übertritt der Dampfmolekeln in die Flüssigkeit ohne jedes Hindernis erfolgen kann, müssen die Flüssigkeitsmolekeln, wenn sie in den Dampfraum eindringen wollen, immer auf Kosten ihrer kinetischen Energie Arbeit leisten. Es werden demnach überhaupt nur jene Molekeln in den Dampf übertreten können, deren Energie einen gewissen Betrag übersteigt. Mithin wird nur ein Teil der Flüssigkeitsmolekeln zu Dampfmolekeln werden, so daß die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit der Flüssigkeit, damit zwischen Dampf und Flüssigkeit Gleichgewicht herrschen kann, größer angenommen werden muß als jene in der Volumeinheit des Dampfes. Die Zahl der Molekeln, welche in den Dampf übertreten können, ist nun durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten gegeben. Demzufolge läßt sich auch eine Gleichung aufstellen zwischen der Zahl der Molekeln, welche in der Sekunde vom Dampf in die Flüssigkeit übergehen, und der Zahl jener, welche den entgegengesetzten Weg machen. Diese Gleichung ist identisch mit der Gleichung 5), welche wir auf rein thermodynamischem Weg gewonnen haben. Ja mehr als das, setzen wir das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung als unbekannt voraus, so läßt es sich auf diesem Wege direkt mit Hilfe der thermodynamischen Sätze ableiten, ein Resultat, welches sich wohl von vornherein gar nicht ahnen läßt.

Wir betrachten jetzt eine verdünnte Lösung, deren gesättigter Dampf nur Molekeln des Lösungsmittels, nicht

aber solche der gelösten Substanz besitzt. Eine solche Lösung hat einen ganz bestimmten osmotischen Druck, der bekanntlich dieselbe Eigenschaft wie der Gasdruck aufweist. Für unseren Fall bedeutet der osmotische Druck nichts anderes als die Zunahme des inneren Druckes der Flüssigkeit, wenn wir ihr eine lösbare Substanz zusetzen. Einer Erhöhung des inneren Druckes entspricht eine Erhöhung der Oberflächenspannung. Solange wir es also mit verdünnten Lösungen zu tun haben, bei welchen wir annehmen können, daß sich die Eigenschaften des Lösungsmittels nicht ändern, wird daher die Kapillaritätskonstante eine Vermehrung erfahren müssen, welche proportional dem osmotischen Druck ist. Da nun der osmotische Druck unabhängig von der Natur der gelösten Substanz ist und lediglich durch die Zahl der gelösten Molekeln in der Volumeinheit bestimmt wird, so können wir daraus folgern, daß auch die Zunahme der Kapillaritätskonstanten einer Lösung, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, lediglich durch die Zahl der in der Volumeinheit gelösten Grammolekeln bestimmt wird, ein Resultat, welches sich durch das Experiment tatsächlich in vielen Fällen bestätigt. Genau dasselbe müssen wir für die Verdampfungswärme folgern. Leider liegen keine brauchbaren Beobachtungen diesbezüglich vor, um Theorie und Experiment vergleichen zu können.

Wächst die Arbeit, welche notwendig ist, um eine Molekel aus dem Flüssigkeitsinneren zu bringen, so muß sich der Dampfdruck erniedrigen lassen. Das ist die Ursache des von Raoult gefundenen Gesetzes der molekularen Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen, womit natürlich Hand in Hand die entsprechenden Siedepunktserhöhungen gehen.

Dieselbe Beziehung, welche bei der Verdampfung einer Flüssigkeit zwischen der Verdampfungswärme und der Kapillaritätskonstanten aufgestellt werden kann, läßt sich bei einer verdünnten Lösung zwischen dem osmotischen Druck und der molekularen Zunahme der Kapillaritätskonstanten ableiten. Da uns aber die Beziehung zwischen Verdampfungswärme und der Kapillaritätskonstanten einen Weg zur Berechnung der Größe der Molekeln gegeben hat, so muß dies auch bei Kenntnis von osmotischem Druck und der Zunahme der Kapillaritätskonstanten möglich sein. In der Tat erhalten wir auf diesem Wege wiederum dieselbe Größenordnung der Molekeln wie nach den bereits genannten Methoden.

Denken wir uns zwei nicht mischbare Flüssigkeiten übereinander geschichtet und geben dazu eine Substanz, die sich in beiden Flüssigkeiten löst, so ist das Verhältnis der Konzentrationen in beiden Flüssigkeiten nach Nernst

unabhängig von der Menge der gelösten Substanz. Auch dieses Gesetz läßt sich mit Leichtigkeit nach den von uns gemachten Annahmen über eine ideale Flüssigkeit aus den Vorstellungen der kinetischen Theorie ableiten. Ja es ist nicht ausgeschlossen, daß, sowie wir die Beziehung zwischen der Flüssigkeits- und Dampfdichte kennen, wir auch die Beziehung zwischen der Dichte einer festen Substanz und der Konzentration ihrer gesättigten Lösung aufstellen können und somit direkt einen Übergang von der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten und Gase zu jener der festen Körper finden werden. Noch ein zweites Problem dürfte dazu Anlaß geben, das ist die Ableitung des Dampfdruckes eines festen Körpers. Wir wissen, daß z. B. Eis und Wasser bei 0^0 dieselbe Dampfspannung besitzen. Nun müssen in diesem Falle aus dem Dampf auf 1 cm^2 der Oberfläche des Eises in der Sekunde genau soviel Molekeln fliegen wie auf die Oberfläche des Wassers. Es müssen daher auch von Seite des Eises in den Dampf ebensoviel Molekeln entsendet werden wie vom Wasser, trotzdem die Verdampfungswärme des Eises weitaus größer ist als die Verdampfungswärme des Wassers. Daraus müssen wir folgern, daß die auf das Eis auffliegenden Dampfmolekeln nur zum Teil in das Eis wirklich gelangen, zum Teil aber sofort reflektiert werden, wie wir es bei der kinetischen Theorie der Gase ja ohnehin beim Zusammenstoß der Molekeln mit der Gefäßwand angenommen haben.

Es ist leider nicht modern, auf dem Gebiete der kinetischen Theorie der Materie zu arbeiten, doch scheint ein günstiger Umschwung insofern bevorzustehen, als durch die Elektronentheorie eine Reihe von Problemen gestellt worden sind, die nur mit Hilfe der kinetischen Gastheorie gelöst werden können. Es erscheint deshalb nicht ungerechtfertigt, daß entgegen der herrschenden Mode auf dem Wiener Boden, der ja mit seiner physikalischen Vergangenheit besonders dazu prädestiniert erscheint, die kinetische Gastheorie weiter gepflegt worden ist, und daß deren Resultate, wie ja aus den geschilderten Erfolgen der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten hervorgeht, mehr Beachtung verdienen würden, als man ihnen bisher vielleicht gezollt hat. Wir erachten es vielmehr als eine Ehrensache der Wiener Schule, ihren Traditionen treu zu bleiben und ohne Rücksicht auf äußeren Erfolg auf dem Boden weiter zu arbeiten, der durch berühmte Vorgänger geebnet vor uns liegt.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY,
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

SEP 24 1925

15m-12,'24

YC 21603